

---

Möglichkeiten zur Verbesserung des Eigenschaftsprofils nanopartikulär gefüllter Polymere  
hinsichtlich ihrer elektrischen Teilentladungsbeständigkeit und ihrer Wärmeleitfähigkeit

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Dipl.-Chem. Mario Brockschmidt  
aus Lönningen

1. Referent:	Prof. Dr. Henning Menzel
2. Referent:	Prof. Dr.-Ing. Michael Kurrat
eingereicht am:	30.06.2010
mündliche Prüfung (Disputation) am:	14.01.2011

Druckjahr 2012

---

### **Vorveröffentlichungen der Dissertation**

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### **Publikationen**

./.

### **Tagungsbeiträge**

„Das Erosionsverhalten nanopartikulär gefüllter Dielektrika unter elektrischen Teilentladungen, RCC-Fachtagung, Berlin, 2009“

Die vorliegende Arbeit entstand mit Unterstützung und Förderung der Siemens AG in den Jahren 2005 bis 2008 in Erlangen während meiner Tätigkeit als Diplom Chemiker. Sie wurde durch das Institut für Technische Chemie, Abteilung für Makromolekulare Chemie, der Technischen Universität Braunschweig betreut.

Danken möchte ich dem geschäftsführenden Leiter des Instituts Herrn Professor Dr. rer. nat. Henning Menzel für die Befürwortung und wohlwollende Betreuung meiner externen Promotionsarbeit.

Herrn Professor Dr.-Ing. Michael Kurrat gilt mein Dank für die freundliche Übernahme des Koreferats und die rasche Durchsicht des Manuskripts.

Der Siemens AG gilt mein Dank für die Förderung und Anregung meiner Promotionsarbeit. Insbesondere danke ich Herrn Dr. rer. nat. Peter Gröppel für die Initialisierung, kreative Diskussionen und die Betreuung meiner Arbeit von Seiten der Siemens AG, ebenso wie Herrn Dr. rer. nat. Dieter Heint und Herrn Jürgen Huber für die Befürwortung der Arbeiten.

Für Unterstützung von der elektrotechnischen Seite und fachliche Diskussionen danke ich Herrn Dipl. Ing. Christian Hoffmann vom Lehrstuhl für Hochspannungstechnik der TU Dortmund.

Weiterhin gilt denjenigen mein großer Dank, die mir praktische Unterstützung bei der Durchführung zahlreicher Versuche geliefert haben. Dies sind vor allem Frau Vicky Jablonski, Frau Sabrina Buckl, Frau Nicole Simmler und Herr Uwe Schönamsgruber.

Ferner danke ich Herrn Igor Ritberg und Herrn Alexander Bazan.

Es würde den Rahmen dieser Seite bei Weitem übersteigen, die zahlreichen Helfer, die im Rahmen von Praktikum oder Diplomarbeit oder auch als Werkstudent Zuarbeit und Hilfestellung zu dieser Arbeit leisteten namentlich zu erwähnen. Ihnen Allen ist mein Dank jedoch gewiss.

Schließlich gebührt mein herzlichster Dank meiner Familie und meinen Freunden, die solange Geduld und Nachsicht mit mir bewiesen.







## INHALT

1	Einleitung .....	4
2	Grundlagen der Hochspannungsisolierung .....	7
3	Nanotechnologie .....	11
4	Stand der Technik und Forschung.....	17
5	Zielsetzung .....	24
6	Die elektrische Festigkeit eines Isoliersystems.....	26
6.1	Die dielektrischen Eigenschaften eines Isolierstoffes.....	28
6.1.1	Die Dielektrizitätszahl.....	29
6.1.2	Der dielektrische Verlustfaktor .....	30
6.1.3	Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften .....	31
6.1.4	Messverfahren zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften .....	31
6.2	Entladungsprozesse .....	33
6.2.1	Das Verhalten von Gasen gegenüber elektrischen Teilentladungen.....	35
6.2.2	Entstehung der Primärlawine .....	35
6.2.3	Der Townsend-Mechanismus.....	37
6.2.4	Der Streamer-Mechanismus.....	38
6.2.5	Teilentladungen .....	40
6.2.6	Oberflächenentladungen .....	41
6.2.7	Innere Teilentladungen.....	42
6.2.8	Elektrische Festigkeit von Feststoffen .....	44
6.2.9	Der elektrische Durchschlag .....	45
7	Nanopartikel im Isoliersystem .....	46
8	Matrixmaterial und Basisformulierung.....	49
8.1	Basiskomponenten .....	49
8.2	Herstellung der Probekörper .....	50
8.3	Thermisches Vernetzungsprofil .....	51
8.4	Auswahl der Füllstoffe .....	52
8.4.1	Bornitrid .....	52
8.4.2	Aluminiumoxid .....	53
8.4.3	Titandioxid .....	53
8.4.4	Disperses Siliziumdioxid in Polyetheracrylat.....	53
8.4.5	Disperses Siliziumdioxid in DGEBA/DGEBF .....	53

8.5	Dielektrische Eigenschaften der Matrix und nanopartikulärer Komposite .....	54
8.5.1	Bornitrid .....	55
8.5.2	Nanoaluminiumoxid.....	57
8.5.3	Systeme mit Nano- und Mikrofüllstoffen .....	58
8.5.4	Füllstoffkonzentrationen .....	59
9	Prüfgeräte und Anlagen zur elektrischen Alterung .....	62
9.1	Transformatoren zur elektrischen Alterung von Probekörpern .....	62
9.2	Teilentladungsmessungen .....	62
10	Testanordnungen .....	64
10.1	Testanordnungen im Überblick .....	64
10.2	Gleitanordnung (IEC 343 <sup>[36]</sup> ) .....	66
10.3	Quasi-homogenes Feld (KIS-Anordnung) .....	68
10.4	Inhomogenes Feld (NIS-Anordnung) .....	69
11	Elektrische Feldsimulation .....	71
11.1	Quasi-homogenes Feld (KIS-Anordnung) .....	71
11.2	Gleitanordnung (IEC 343 <sup>[36]</sup> ) .....	76
11.3	Inhomogenes Feld (NIS-Anordnung) .....	80
12	Analytische Methoden .....	84
12.1	Rheologie .....	84
12.2	Lasertriangulation .....	85
12.3	Wärmeleitfähigkeit.....	86
12.3.1	Transiente Methode.....	87
12.3.2	Statische Methode .....	88
13	Ergebnisse .....	90
13.1	Gleitanordnung (IEC 343).....	90
13.1.1	Entwicklung des Treeing.....	96
13.1.2	Platten mit hohem Füllgrad an Nano-SiO <sub>2</sub> Partikel .....	98
13.2	Quasi-homogenes Feld (KIS-Anordnung) .....	102
13.2.1	Bestimmung von Lebensdauerkurven.....	102
13.2.2	Unterscheidung der Versagensmechanismen.....	104
13.3	Inhomogenes Feld (NIS-Anordnung) .....	105
14	Wärmeleitfähige Formulierungen .....	108
14.1	Rheologie von Nanopartikeln .....	108
14.2	Nanopartikel.....	108
14.3	Verfahren und Hilfsmittel zur Deagglomeration .....	108

14.4	Ultraschall .....	110
14.5	Perlmühle .....	113
14.6	Fazit.....	116
15	Wärmeleitfähigkeit nanopartikulärer Komposite.....	118
16	Wärmeleitfähige Formulierungen .....	121
16.1	Mischungen.....	122
16.1.1	Aluminiumoxid/Bornitrid Füllung.....	123
16.1.2	Elektrische Charakterisierung der Mischung.....	125
16.1.3	Wärmeleitfähigkeit.....	128
17	Diskussion und Ausblick.....	130
18	Anhang .....	133
18.1	Sedimentationsverhalten .....	133
18.2	Wirkung von Dispergierhilfen .....	135
19	Literaturverzeichnis.....	137

# 1 Einleitung

Elektrische Isoliersysteme müssen einer Vielzahl von technischen Anforderungen genügen. Neben den eigentlichen isolierenden Eigenschaften müssen sie thermischen und mechanischen Belastungen standhalten und zusätzlich Resistenz gegenüber chemischen Medien aufweisen. Hinzu addieren sich die Anforderungen der Verarbeitung, Applikation und Verfügbarkeit, wie Viskosität, toxikologische Unbedenklichkeit und auch ökonomische Rentabilität.

Allerdings befinden sich bestehende Isoliersysteme, beispielsweise rotierender elektrischer Maschinen wie Generatoren, in mehr oder weniger unveränderter Form seit einigen Jahrzehnten im Einsatz. Über diesen Zeitraum immer wieder graduell weiterentwickelt und in kleinen Schritten optimiert, scheint der Spielraum für eine weitere deutliche Leistungssteigerung durch eine Verbesserung der Isolierung eingeschränkt. Dabei ermöglicht eine effektivere Isolierung eine Verringerung der nötigen Schichtdicken, einen verbesserten Wärmeübergang und somit die Miniaturisierung oder Leistungssteigerung elektrischer rotierender Maschinen beziehungsweise Schaltelementen.

Durch das Einbringen verschiedenster Füllmaterialien bieten die in der Elektrotechnik zur Isolierung eingesetzten Kunststoffe das Potential zur Anpassung an das geforderte Eigenschaftsprofil. Der Einsatz von mikroskaligen Füllstoffpartikeln ist für verschiedene Anwendungen schon üblich. Da ungefüllte Reaktionsharzsysteme bei der Ableitung von Wärmeverlusten aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit von Nachteil sind, bietet sich hier die Verwendung hoch wärmeleitfähiger Füllstoffe an.

Seit einiger Zeit sind Nanopartikel auf kommerziellem Wege in größeren Mengen verfügbar und dadurch wird das Angebot verwendbarer Füllstoffe entscheidend erweitert. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Metalloxide, welche durch Oberflächenmodifikation mit verschiedenen chemischen Systemen kompatibelisiert werden können. In der Regel müssen diese in Pulverform vorliegenden Produkte in die Matrixmaterialien eingearbeitet werden. Die Neigung der nanopartikulären Materialien Agglomerate zu bilden, erschwert jedoch ein gleichmäßiges Einarbeiten mit dem Ziel, eine statistische Verteilung der Partikel in der Matrix zu erreichen. Um eine derartige Materialstruktur zu erreichen, bedarf es also einer geeigneten Methode.

Eine Alternative zu den in dieser Arbeit behandelten sphärischen Nanopartikeln stellen sogenannte organisch modifizierte Schichtsilikate dar. Die Problemstellung ist hier die Exfolierung, d.h. das Auflösen der vorliegenden Schichtstruktur zu einzelnen in der Polymermatrix regelmäßig verteilten Plättchen. In der Literatur sind verschiedentlich Hinweise auf eine verbesserte elektrische Erosionsbeständigkeit derartig gefüllter Materialien zu finden.<sup>[1,2,3]</sup>

In der Isolationstechnologie rotierender Maschinen ist der Einsatz von Glimmer enthaltenden Materialien seit Jahrzehnten üblich. Diese werden in verschiedenen aufwendigen Prozessen appliziert und durch Imprägnierharze mit einer mechanischen Festigkeit versehen. Dabei liefern diese Harze nur geringen Beitrag zur elektrischen Festigkeit dieser komplizierten Systeme.

Iterativ kann zunächst die gezielte Modifikation der eingesetzten Harzsysteme deren Möglichkeiten aufzeigen. Diese können mittels einfacher elektrischer Testaufbauten bei konstanter Spannung einem Dauertest bis zum Versagen miteinander verglichen werden. Ist schließlich die Herstellung von Reaktionsharzen mit ausreichender elektrischer Festigkeit möglich, kann unter Verzicht auf veraltete Bestandteile in einem weiteren Schritt die Konstruktion und Fertigung elektrischer Maschinen und Anlagen entscheidend beeinflusst und so ein Technologiesprung herbeigeführt werden.

Dies beinhaltet die Forderung zum zweifelsfreien Nachweis einer signifikanten Verbesserung der elektrischen Festigkeit gegenüber bewährten Reaktionsharzsystemen. Für den Fall von Kabelendverschlüssen oder Trafos und Stützkonstruktionen in SF<sub>6</sub>-Schaltern ist hierunter präziser die Teilentladungsfestigkeit zu verstehen. Im Fallbeispiel rotierender elektrischer Maschinen stellt sie eine der Hauptausfallursachen solcher Anlagen dar.

In der Folge ist die Fragestellung interessant, ob eine Modifikation eines Isoliersystems mit nanopartikulären Füllstoffen weitere Möglichkeiten zur Einstellung bestimmter Materialparameter, wie Wärmeleitfähigkeit und Verarbeitungviskosität eröffnet.

Es wurde errechnet, dass als Folge einer Steigerung der Wärmeleitfähigkeit des Isoliersystems auf 0,4 W/mK die Abgabeleistung elektrischer Maschinen um 10 Prozent erhöht werden kann. Für die Herstellung eines entsprechenden Komposits soll dabei auf eine bereits in der Praxis erprobte Matrixformulierung zurückgegriffen werden und sich die Auswahl der Füllstoffe sowohl anhand physikalisch-chemischer, als auch anhand wirtschaftlicher Zweckmäßigkeit orientieren.

Aufgrund der Weitläufigkeit des Themenkreises befasst sich diese Arbeit zunächst ausschließlich mit duroplastischen Reaktionsharzsystemen als Matrixmaterialien und hauptsächlich mit sphärischen Füllstoffmaterialien.

Mechanische Kennwerte, Verhalten unter Einfluss von Feuchtigkeit und andere einsatzspezifische Anforderungen dieser Materialien müssen an anderer Stelle untersucht werden.



## 2 Grundlagen der Hochspannungsisolierung

Ein Isoliersystem hat die Aufgabe, elektrische Leiter, welche sich auf voneinander verschiedenen elektrischen Potentialen befinden, dauerhaft gegeneinander und gegen das Nullpotenzial oder Umgebungspotenzial zu isolieren.

Die Begriffe Isolierung und Isolation haben zwar den gleichen Ursprung, sind dabei aber sprachlich nicht gleichwertig und nicht gegeneinander austauschbar. Das Wort „Isolierung“ bezeichnet das Material, bzw. Isoliersystem als solches, während „Isolation“ als abstrakter Begriff in der Elektrotechnik Verwendung findet, bspw. „Isulationsfestigkeit“. <sup>[4]</sup>

Bei Hoch- und Mittelspannungsmotoren und Generatoren werden zur Isolierung heute geschichtete Glimmerisolierungen eingesetzt. Die aus isolierten Teileleitern hergestellten Formspulen werden mit Glimmerbändern umwickelt und vorrangig in einem Vakuum-Druck-Prozess (VPI, vacuum pressure impregnation) mit Reaktionsharz imprägniert. Hierbei wird Glimmer in Form von Glimmerpapier eingesetzt, welches auf einem Trägermaterial, beispielsweise einem Glasfasermaterial, aufgebracht ist. Bei diesem Prozess muss auf eine gleichbleibend hohe Qualität der eingesetzten Produkte geachtet werden. In der Vakuumphase wird Luft aus den im geschichteten Glimmer vorhandenen Kavitäten entfernt und diese anschließend mit Reaktionsharz gefüllt (Harzeinlass und Druckphase). Dieser Prozess muss sehr genau durchgeführt werden, da derartige Kavitäten Fehlstellen sind und im Betrieb Teilentladungen provozieren, welche die elektrische Festigkeit der Isolierung schwächen.

Der Verbund aus Imprägnierharz und Trägermaterial liefert die mechanische Festigkeit der Isolierung. Die elektrische Festigkeit ergibt sich aus der Vielzahl der übereinander geschichteten, normal zum elektrischen Feld liegenden Glimmerplättchen. Diese Schichtung aus organischen und anorganischen Materialien bildet mikroskopische Grenzflächen. Eigenschaften, wie Beständigkeit gegenüber thermischen Belastungen oder gegenüber elektrischen Teilentladungen, werden maßgeblich durch die Anwesenheit der anorganischen Glimmerplättchen eingestellt. Zur Minimierung von Größe und Anzahl von Hohlräumen in der Isolierung dient die oben geschilderte prozesstechnisch äußerst aufwändige Technologie der Vakuum-Druck-Imprägnierung.

Der VPI-Prozess ist sehr energieaufwändig, denn die gesamte rotierende Maschine muss auf die Prozesstemperatur und Aushärtungstemperatur aufgeheizt werden. Dabei ist die Temperaturführung

bei derartig komplizierten geometrischen Objekten problematisch. Des Weiteren ist die Auswahl der zur Verfügung stehenden Matrixmaterialien prozessbedingt sehr eingeschränkt.

Derartige Isoliermaterialien sind sehr verschiedenen Belastungen ausgesetzt, die häufig in der wissenschaftlichen Literatur unter dem Begriff TEAM (*temperature, electrical, ambient, mechanical*) zusammengefasst werden. Dies können in der Praxis beispielsweise Schaltvorgänge, Vibrationen, Temperaturschwankungen oder spezielle in der Anwendung spezifische Probleme, wie zum Beispiel Betauung sein.

Bei der Isolation Hoch-, Mittel- und teilweise auch Niederspannung führender Leiter, Starkstromleitungen und Leistungshalbleiterbauelementen ist die elektrische Alterungsbeständigkeit ausschlaggebend für die Qualität des Werkstoffes. Dabei ist die elektrische Alterung, verursacht durch Teilentladungen (TE), eine der häufigsten Ursachen für den Ausfall von Isoliersystemen. Teilentladungen treten in Isolierungen an Oberflächen bzw. Grenzflächen, Fehlstellen, Rissen, Blasen oder Verunreinigungen auf. Die zerstörerische Wirkung von Teilentladungen beruht auf der Beschleunigung von geladenen Teilchen innerhalb von Hohlräumen im elektrischen Feld, deren Auftreffen auf die Oberfläche des Isolationsmaterials eine Degradation bewirken. Die sich dadurch vergrößernden Fehlstellen erfahren eine zusätzliche Überhöhung der Feldstärke, abhängig von Größe und Geometrie. Aus diesem Vorgang ergibt sich eine sich selbst verstärkende lokale Zerstörung des Isolationswerkstoffes. Dies führt zur Ausbildung von schnell wachsenden leitfähigen Kanälen. Haben diese Kanäle eine gewisse Tiefe erreicht, so wird die Belastung des Isoliermaterials so stark, dass es schließlich zu einem Durchschlag kommt und das Material seine Funktion verliert.<sup>[5]</sup>

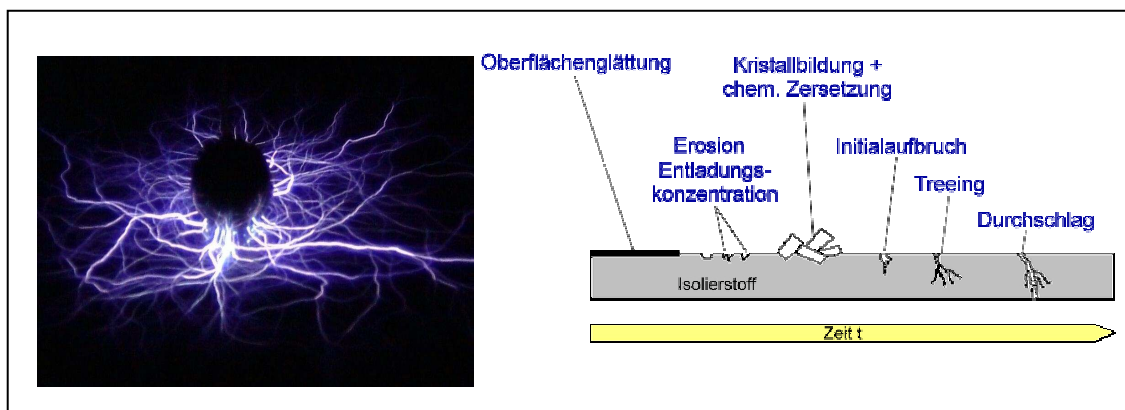


Abbildung 2.1: Entstehung von Entladungen an einer Kugelelektrode (l.) und zeitlicher Verlauf der Zerstörung einer Isolierung unter äußeren Teilentladungen im elektrischen Feld (r.) mit Reihenfolge der Degradationsmechanismen.<sup>[5]</sup>

Bei der Degradation spielen nicht nur die Teilentladungsenergie und das damit verbundene Ladungsträgerbombardement und UV-Strahlung eine Rolle, sondern auch die Chemie des Isolierstoffes und seiner Umgebung. Durch UV-Strahlung induzierte Dissoziation von Sauerstoffmolekülen entstehen Ozon und Stickoxide, die bei Anwesenheit von Wassermolekülen, wie etwa Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft Salpetersäure bilden. Ferner kann die homolytische Spaltung von Kohlenstoffketten zu der Bildung von reaktiven Peroxidradikalen führen, welche zwar rekombinieren können, aber zum überwiegenden Teil einen Kettenbruch zur Folge haben. Die Quantität und Qualität der chemischen Spezies, die zur Materialdegradation beitragen, ist jedoch abhängig von dem chemischen System und seiner Umgebung. Dabei kommt es zur Bildung verschieden funktioneller chemischer Spezies, wie beispielsweise Ketone, Alkohole und verschiedene Säuren. Eine dauerhafte Belastung durch Teilentladungen bewirkt die Entstehung niedermolekularer Verbindungen, wie Oxalsäurekristalle, welche sich aus angeregten Kohlenstoffoxiden bilden. Auch kann der belastete Körper eine Tröpfchenbildung auf der Oberfläche zeigen, welche sich aus aromatischen Bestandteilen bilden können. In Abbildung 2.2 wird die Komplexität des entstehenden Stoffgemisches auch im Hinblick auf Folgereaktionen deutlich.

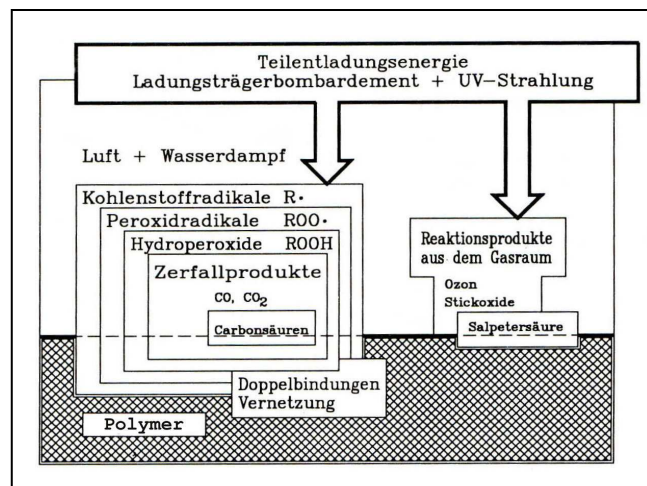


Abbildung 2.2 : Entstehung primärer und sekundärer chemischer Zersetzungsprodukte unter dem Einfluss von Teilentladungen. Die Grafik verdeutlicht die Komplexität der zugrundeliegenden Zersetzungsreaktionen.<sup>[6]</sup>

Um die Entstehung von Treeing-Kanälen und deren Propagation zu hindern, bzw. zeitlich deutlich zu verzögern, wird aktuell der Glimmer der Isolierung in Form von Glimmerbändern zugegeben. Die anorganische Struktur des Glimmers wird im Gegensatz zur organischen Matrix kaum durch

die Teilentladungen degradiert. Die sich somit ausbildenden Erosionskanäle müssen einen dementsprechend vielfach längeren Weg zurücklegen, bis es zu einem elektrischen Durchschlag kommt.

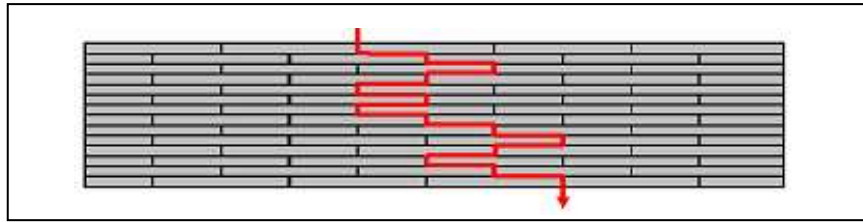


Abbildung 2.2 : Die Länge eines Treeingkanals wird durch den Einsatz anorganischen Glimmers deutlich verlängert.  
Treeing kann nur in den mit Reaktionsharz gefüllten Zwischenräumen stattfinden.

Dies bedeutet, dass der Einsatz anorganischer Materialien zu Isolierungen mit verbesserten Teilentladungsbeständigkeiten und somit verbesserten elektrischen Beständigkeiten führt.

Abbildung 2.2 zeigt aber auch die größte Schwachstelle der aktuellen Isolationssysteme auf. Unter Fortfall der aufwändigen Wicklungs- und Imprägnierarbeiten könnten in Zukunft Halbzeuge nicht allein für rotierende elektrische Maschinen, sondern auch für eine Vielzahl weiterer Anwendungen in der Elektrotechnik mit Nanopartikel enthaltenden Isolierungen versehen werden. Dabei kann durch Einstellung des Füllgrades die elektrische Festigkeit beeinflusst werden und die Applikation auf einfache Weise, zum Beispiel durch Sprühen oder Tauchen erreicht werden.

Seit der großtechnischen Verfügbarkeit solcher Systeme sind bereits einige Arbeiten zu diesem Thema angefertigt worden, die den Einsatz von Nanopartikeln aussichtsreich erscheinen lassen.<sup>[7,8]</sup>

### 3 Nanotechnologie

Mikroskalige pulverförmige Füllstoffe sind heute bereits in zahlreichen Anwendungen zu finden. Typische Partikelgrößen von häufig eingesetzten Füllmaterialien liegen bisher zwischen 1 und 100  $\mu\text{m}$ .

Nanotechnologie hingegen ist die Forschung und Technologieentwicklung auf der molekularen Ebene in einer Größenordnung von einem bis einhundert Nanometern. Sie hat zum Ziel, Strukturen, Geräte und Systeme zu schaffen und zu nutzen, die aufgrund ihrer geringen Größe neue Eigenschaften und Funktionen besitzen.

Da Nanotechnologie ein breites Technologiefeld von höchst heterogenem Charakter darstellt, existiert bis heute keine allgemein anerkannte und umfassende Definition. Einen Überblick zum Thema der Nanomaterialien und eine Einordnung der Größenverhältnisse bieten zum Beispiel FRÉCHETTE et al. <sup>[9]</sup> oder ein Aufsatz von Alyssa DOWNING-PERRAULT <sup>[10]</sup>.

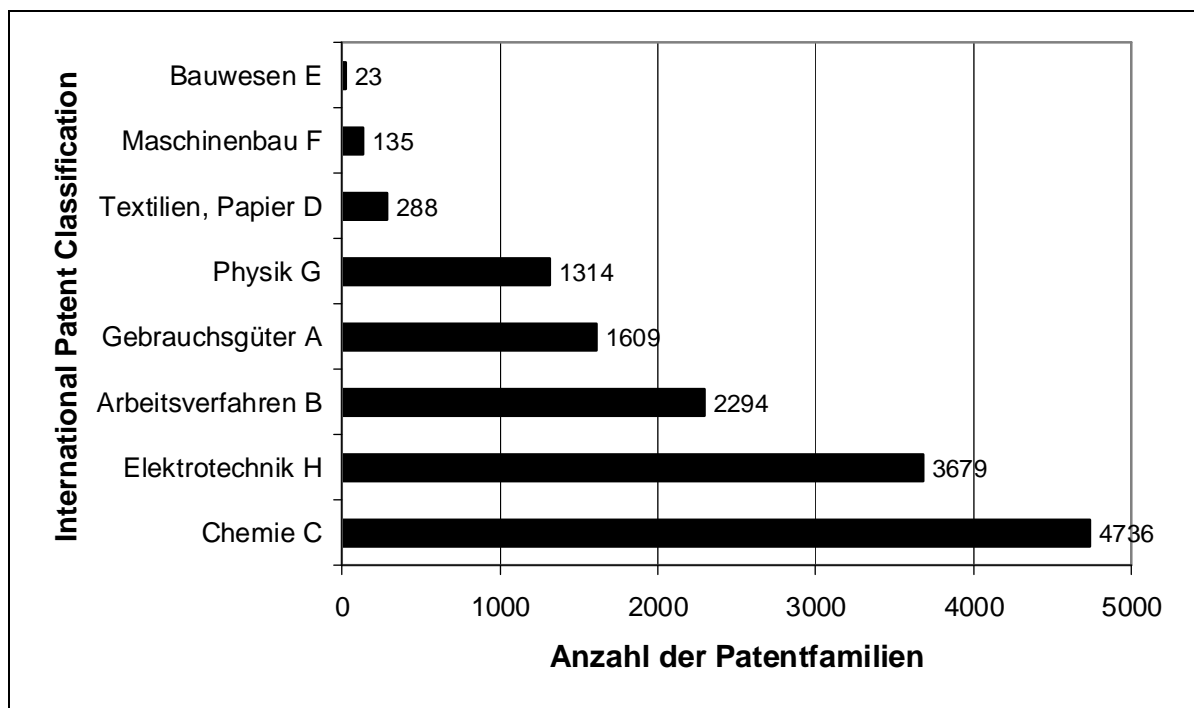


Abbildung 3.1 : Aufschlüsselung der im Zusammenhang mit Nanotechnologie angemeldeten Patente nach Einsatzgebieten. Zahlenmäßig nimmt die Chemie Platz 1, die Elektrotechnik Platz 2 ein.<sup>[11]</sup>

Bis zum Beginn der 1990er Jahre war die Nutzung von Nanostrukturen durch den Zufall bestimmt, wie beispielsweise beim carbon black, und es gab wenige sehr spezielle Anwendungen im Bereich der Katalysatortechnologie und bestimmter Komposite.

Seit Mitte der neunziger Jahre im letzten Jahrhundert unterliegen Forschung und Anwendung dieser Technologie einer beispiellosen stetigen Weiterentwicklung. Von 1997 bis 1999 und von 1999 bis 2001 verdoppelte sich jeweils die Anzahl der gemeldeten Patente. Gemessen an der Zahl der ersten Patentanmeldungen für bestimmte Anwendungen liegen die USA auf Platz eins, gefolgt von Japan und der Bundesrepublik Deutschland.<sup>[11]</sup>

Das Präfix „nano“ entstammt der griechischen Sprache und bedeutet Zwerg. Nanopartikel sind Teilchen, die aus einigen wenigen bis mehreren hundert Atomen bestehen. Sie sind von der Größenordnung her zwischen Atomen und Festkörpern anzusiedeln.

Dementsprechend liegen auch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen diesen beiden Extremen. Je kleiner der Partikel, desto größer ist das Verhältnis der Spezifischen Oberfläche zum Volumen. Mit der Verringerung des Partikeldurchmessers nimmt dieses Verhältnis überproportional zu. Dies ist das charakteristische Merkmal von Nanoteilchen, welches in der Abbildung 3.2 deutlich wird.<sup>[12, 13]</sup>

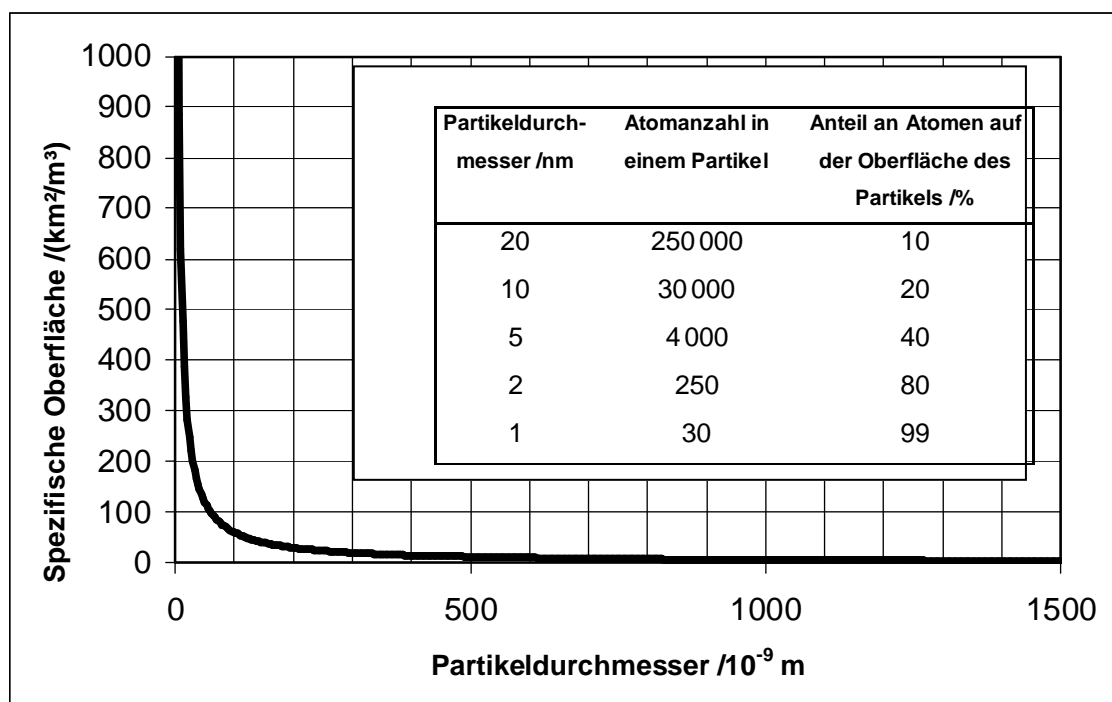


Abbildung 3.2 : Entwicklung der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. Sie zeigt unterhalb von 100 nm einen sehr starken Anstieg. Mit der Abnahme der Atomanzahl im Partikel steigt die Anzahl der Atome auf dessen Oberfläche.<sup>[12, 13]</sup>

Die spezifische Oberfläche beträgt bei Teilchen mit beispielsweise 20 nm Durchmesser bis zu 1000 km<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

Während oberhalb 100 Nanometer die Volumina der Partikel dessen Eigenschaften bestimmen, dominieren unterhalb dieser empirischen Grenzgröße die Grenzflächen der Partikel die physikalischen Eigenschaften. Damit geht häufig ein völlig verändertes chemisch-physikalisches Verhalten im Vergleich zu grobkörnigeren Strukturen einher. So führt die große spezifische Oberfläche zu einer Steigerung der chemischen Reaktivität oder katalytischen Aktivität. Daneben können auch die magnetischen, optischen und elektrischen Eigenschaften deutlich abweichen.

Die große spezifische Oberfläche von Nanopartikeln ist darüber hinaus Ursache für die Bildung von Agglomeraten bei Nanopulvern, da entsprechend mehr interpartikuläre Wechselwirkungen auftreten können.

Handelt es sich um nanoskalige Partikel und deren homogene Einbettung in Kunststoffmatrizes, so werden auch bereits Agglomerate unterhalb 100 nm häufig als „nanoskalig“ bezeichnet.

Aus der Literatur sind eine Reihe positiver Eigenschaften bei der Verwendung in Kunststoffen bekannt <sup>[1, 14]</sup>:

- deutlich verbesserte Kratz- und Abriebbeständigkeit.
- Barrierewirkung gegen Gase, Wasserdampf und Lösemittel.
- erhöhte Witterungsbeständigkeit und verlangsamte thermische Alterung.
- Verringerung von Volumenschwund und Reaktionswärme.
- verringerte thermische Ausdehnung und verringerte innere Spannungen.
- Erhöhung von Reißfestigkeit, Bruchzähigkeit und Elastizitätsmodul.
- verbesserte Haftung auf zahlreichen anorganischen Substraten.

Diese Eigenschaften werden den im Vergleich zu herkömmlichen Materialien riesigen spezifischen Oberflächen derartiger Partikel und auftretenden Quanteneffekten<sup>[3, 15, 16]</sup> zugeschrieben. Sie sind folglich sowohl für sphärische Nanopartikel, als auch für plättchenförmige Nanopartikel, die etwa 1 nm in einer und bis zu 1 µm in der zweiten Dimension groß sind und somit ein großes Aspektverhältnis besitzen, gültig. Besondere synergistische Wirkungen sind beim simultanen Einsatz sphärischer und plättchenförmiger Nanopartikel zu erwarten. Diese Aspekte spielen auch die zentrale Rolle bei der Verbesserung der elektrischen Festigkeit von Isolierwerkstoffen gegenüber elektrischen Teilentladungen bzw. elektrischer Erosionsfestigkeit. Dabei existieren bereits Materialien in denen die vollständige Deagglomeration im Falle sphärischer Nanopartikel oder die vollständige Exfolierung im Falle von organisch modifizierten Schichtsilikaten möglich ist.

Die in Abbildung 3.3 dargestellten Materialien zeigen die Strukturen solcher idealen Komposite, die mit Hilfe von Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) aufgenommen wurden.

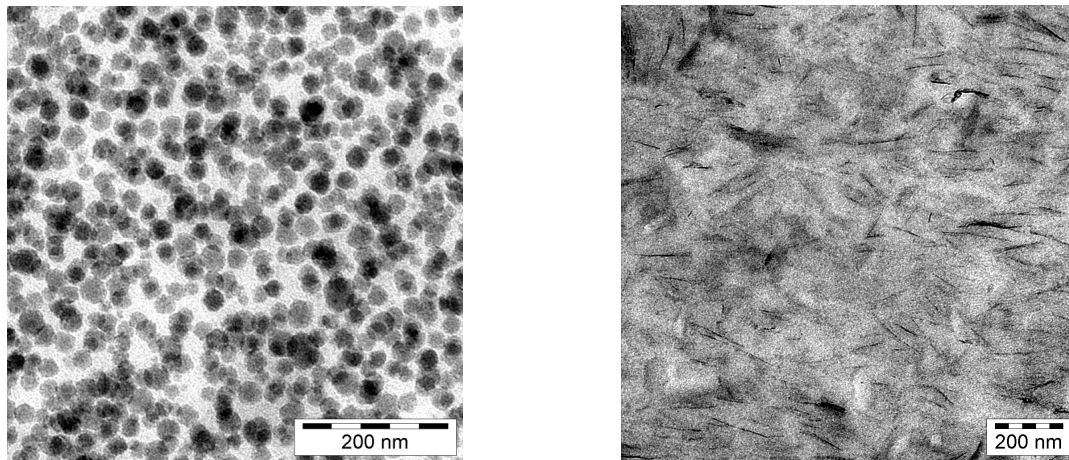


Abbildung 3.3 : Statistisch in einer Polymermatrix verteilte sphärische Nanopartikel (l.) und intercalierte bzw. exfolierte organisch modifizierte Schichtsilikate (r.).

Wie die sphärischen Nanopartikel weisen auch nanopartikuläre anorganische Schichtverbindungen sehr interessante Eigenschaften auf. Im Vergleich zu konventionellen Füllstoffen für Isolationswerkstoffe wie Kaolin, Glimmer oder Talk sind diese um den Faktor 1000 feinteiliger und weisen gleichzeitig ein größeres Aspektverhältnis auf. Während die genannten klassischen anorganischen Materialien eine lange Tradition als Füllstoffe in der Kunststoffindustrie haben, sind quellfähige Schichtsilikate bisher nur von geringer Bedeutung. Bei quellfähigen Schichtsilikaten handelt es sich um natürlich vorkommende (z.B. Bentonite mit dem wesentlichen Bestandteil Montmorillonit) oder synthetisch hergestellte (z.B. Hektorit) Tonmineralien, bei denen Wasser zwischen die Schichten eindringen und starke Quellung verursachen kann. Für den Einsatz in der Kunststoffindustrie werden Schichtsilikate durch Ionenaustausch organophil, d.h. wasserunlöslich und im organischen Medium quellfähig, gemacht. Die daraus resultierenden Füllstoffe werden als organisch modifizierte Schichtsilikate bezeichnet und während der Verarbeitung in der Kunststoffmatrix dispergiert. Organisch modifizierte Schichtsilikate in einem Komposit bewirken eine Reihe positiver Eigenschaften, die in der Literatur eingehend beschrieben sind:

- Erhöhung der Bruchzähigkeit.
- Inhärent flammwidrige Wirkung.
- Erhöhung der Rissbeständigkeit und Reißdehnung.
- Verbesserte Thermoschockbeständigkeit.



- Erhöhte Sperrwirkung gegen Gase und Flüssigkeiten.
- Verbessertes Korrosionsverhalten.

Für den Themenbereich der Erschließung von Schichtsilikaten für die Anwendung in Isoliermaterialien sei auf eine Reihe an aktuellen Literaturstellen verwiesen.<sup>[17, 18, 19, 20]</sup>

Aufgrund des hier angesprochenen Umfangs dieses Themenkomplexes fokussiert sich diese Arbeit auf die Untersuchung sphärischer Nanopartikel im Hinblick auf deren Eignung für den Einsatz als Bestandteil von Isoliermaterialien, sowie deren mögliche Rolle bei dem Design neuer wärmeleitfähiger Isolierstoffe. Tabelle 3.1 zeigt in einer Übersicht noch einmal einen Überblick über das gesamte Wirkungsspektrum von Nanopartikeln in polymeren Matrices.<sup>[1]</sup>

Tabelle 3.1 : Zusammenfassung des Wirkungsspektrums von Nanopartikeln in polymeren Matrices.<sup>[1]</sup>

<b>Eigenschaft</b>	<b>Änderung der Eigenschaft durch Nanostrukturierung</b>	<b>Anmerkung</b>
1. Mechanische Eigenschaften		
a. Bruchfestigkeit	verbessert	Faktor 1,5 bis 3
b. Bruchdehnung	deutlich verringert	um bis zu 10 %
c. Biegefestigkeit	verbessert	Faktor 1,5 bis 3
d. Elastizitätsmodul	verbessert	Faktor 2 bis 4
e. Schlagfestigkeit	unbestimmt	oft leicht verringert (Faktor 0,7 bis 1,3)
f. Tribologie	verbessert	
g. Kriechen und Ermüdung	verbessert	

<b>Eigenschaft</b>	<b>Änderung der Eigenschaft durch Nanostrukturierung</b>	<b>Anmerkung</b>
2. Thermische Eigenschaften		
a. Wärmeformbeständigkeit	verbessert	80°C-90°C für kristalline, 20°C-30°C für amorphe Polymere  bis zu 0,5
b. Schmelzpunkt	unverändert	
c. Wärmezersetzungstemperatur	verbessert	
d. Ausdehnungskoeffizient	verringert	
3. Andere Eigenschaften		
a. Klimabeständigkeit	unbestimmt	verbessert in einigen kristallinen Polymeren
b. Chemikalienbeständigkeit	unverändert	
c. Transparenz	unverändert	
d. Feuchteabsorption	verbessert	
e. Formbeständigkeit	verbessert	
f. Dichte	füllgrad- und materialabhängig	
4. Funktionelle Eigenschaften		
a. Barrierewirkung	verbessert	Faktor 2 bis 10 geringere Wärmeentwicklung
b. Flammwidrigkeit	verbessert	
c. Biologische Abbaubarkeit	unbestimmt	
d. Schaumbeschaffenheit	Schaummaterialien werden gestärkt Oberflächenhärte, Klimabeständigkeit verbessert, verschiedene	
e. Anstriche	Berichte über Pigmente, Ionenaustauschleistung, elektrische und magnetische	
f. Kratzbeständigkeit	Eigenschaften, Berührungssensoren, Wärmeisolation	
d. andere		

## 4 Stand der Technik und Forschung

Greg C. STONE et al. bieten einen Überblick über aktuell verwendete Designs von Isoliersystemen rotierender Maschinen. <sup>[21]</sup>

Die Isolierung von elektrischen Leitern bietet mehrere Ansatzpunkte zur Leistungssteigerung von elektrischen Maschinen.

- Erhöhung des Leiterquerschnittes.
- Verbesserung der Wärmeableitung aus dem Leiter zum Blechpaket durch höhere Wärmeleitfähigkeit der Isolierung.
- Erhöhung der Dauereinsatztemperaturen.
- Verringerung thermomechanischer Spannungen.

Dies birgt ein umfangreiches Potenzial zur Verbesserung der Performance elektrotechnischer Systeme.

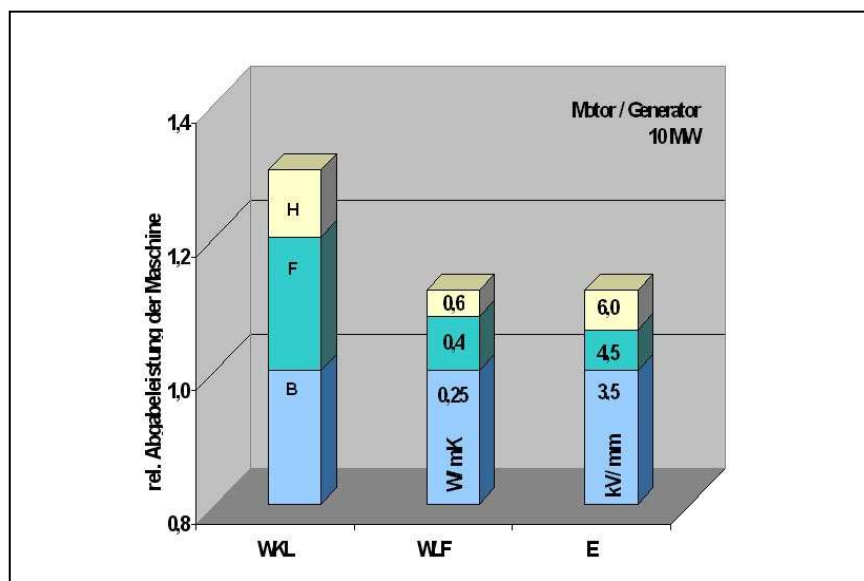


Abbildung 4.1 : Einfluss der Isoliersystemparameter Wärmeklasse (WKL), Wärmeleitfähigkeit (WLF) und elektrische Festigkeit (E) auf die Abgabeleistung von Generatoren und Motoren. <sup>[22]</sup>

Abbildung 4.1 zeigt, wie mit der gezielten Verbesserung dieser begrenzenden Eigenschaften die Leistung der elektrischen Maschine bei gleichen Abmessungen vergrößert werden kann. <sup>[22]</sup> Die Verbesserung einzelner Eigenschaftswerte aus Abbildung 4.1 ermöglicht bei sonst gleichem Maschinenaufbau bis zu 25% mehr Leistung. Bei gleichzeitiger Verbesserung der Wärmeklasse, Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Festigkeit besteht das Potenzial einer Steigerung der Maschinenleistung um bis zu 50%. <sup>[22]</sup>

Die elektrische Isolation von Generatoren und großen Motoren stellt oftmals die maßgebliche Größe der Leistungsfähigkeit derartiger elektrotechnischer Systeme dar, da sie wegen ihrer gleichzeitigen thermischen Isolation die auftretende Verlustwärme nicht ausreichend effizient ableitet. Aufgrund der aktuell angewandten Imprägniertechnologie ist die Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit ein bisher technologisch nicht gelöstes Problem, wodurch die Maximalleistung von Generatoren und Motoren bei vorgegebener Baugröße beschränkt wird.

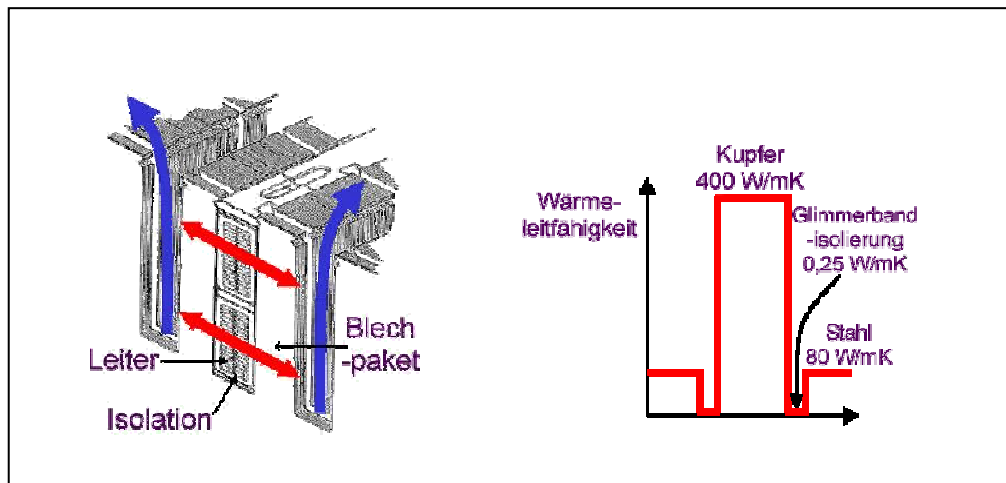


Abbildung 4.2 : Die Abfuhr der im Leiter entstehenden Wärme wird durch die Isolierung beschränkt. Diese stellt nicht nur eine elektrische Trennung von Leiter und Blechpaket, sondern auch eine Wärmeisolation dar.

Der entstehende Wärmestau beim Betrieb großer rotierender Maschinen ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit der Glimmerisolierung kann die entstehende Wärme im Kupferleiter nur bedingt an das Blechpaket des Stators abgegeben werden.

Aus diesem Grunde muss der Stator großer Generatoren aufwändig direkt mittels Wasserstoff oder Wasser gekühlt werden. Dies bedingt den Einsatz komplizierter Kühlsysteme und zugehöriger Sicherungssysteme. Eine Verringerung der Isolationsschichtdicke, würde einen entscheidenden Vorteil in der Wärmeführung rotierender elektrischer Maschinen mit sich bringen. Unterstützt werden kann dieser Effekt durch den Zusatz elektrisch isolierender, aber thermisch leitender Partikel. Dies ist prozesstechnisch bei der aktuell eingesetzten Applikation nicht möglich.

Abbildung 4.3 zeigt das Ergebnis theoretischer Berechnungen. Demnach sollte es durch den Einsatz der zu entwickelnden Isolationssysteme möglich sein, Generatoren mit dem jeweiligen Kühlsystem bei erhöhter Leistung zu betreiben. <sup>[22]</sup>

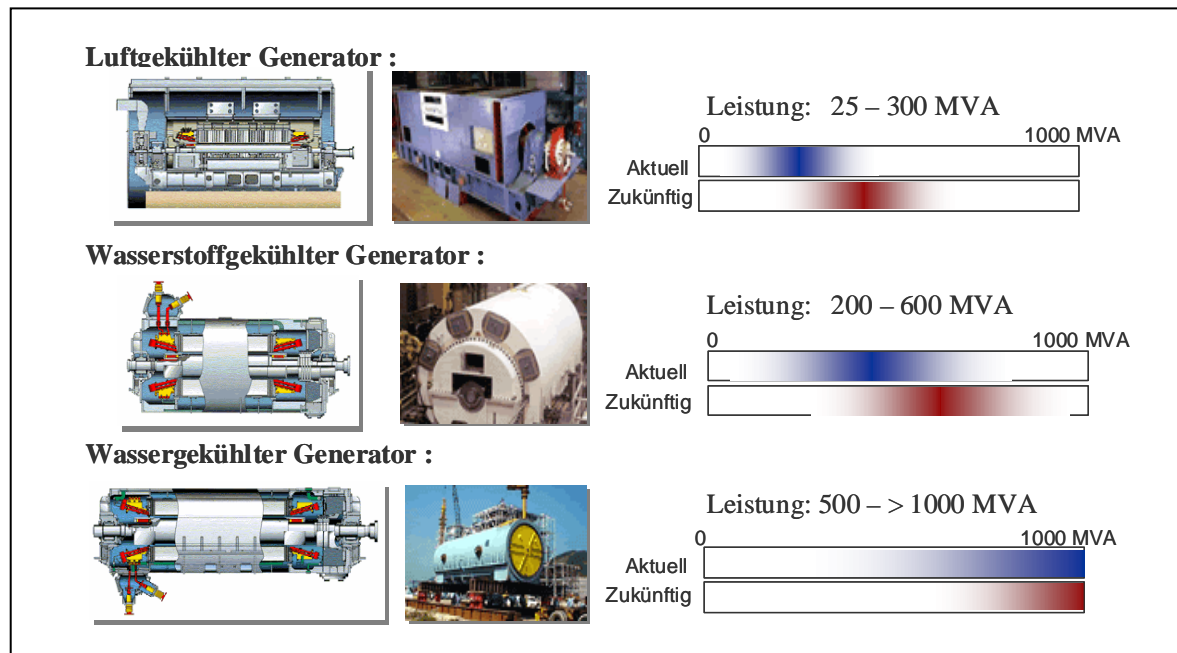


Abbildung 4.3 : Leistungsklassen moderner Generatoren [Quelle: Siemens].

Dabei ist die Leistungssteigerung innerhalb einer Kühlklasse nur einer von mehreren positiven Aspekten. Von entscheidender Wichtigkeit für die Wettbewerbsfähigkeit eines Produkts sind die Produktionskosten. In Bezug auf die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Isolierung, die nur mittels eines neuen Prozesses zu realisieren ist, ist dazu folgendes festzustellen: Der Arbeitsaufwand zur Herstellung eines Einzelstabes zum Einbau in den Stator eines Hochspannungsgenerators ist stark abhängig von der Leistung. Dabei sind auch die zusätzlichen Aufwendungen für Energie und Material zu berücksichtigen, die sich durch die in der Produktion abschließende Volltränkung ergeben.

Die Kosten eines gasgekühlten Einzelstabes liegen etwa um den Faktor 3 über denen eines Standardstabes. Für einen wassergekühlten Stab beträgt der Faktor sogar 5. Gelingt es, die Verlustleistung in großen Generatoren effektiver abzuführen, so dass man auch bei höheren Leistungen auf eine zusätzliche Kühlung verzichten kann, zeigt sich das Potenzial, unter der Berücksichtigung, dass 100 und mehr Stäbe pro Generator benötigt werden.

Die konstruktiven Vorteile, die bei der Substitution glimmerbandumwickelter Leiter durch Nanopartikel enthaltende Isolierungen mit ausreichender elektrischer Festigkeit entstehen, sind:

- Langfristiger Ersatz von toxikologisch nicht unbedenklichen Verbindungen wie anhydridischer Härter oder Styrolen, die im aktuell eingesetzten VPI-Prozess unverzichtbar

sind. Die Füllung mit nanopartikulären Materialien verringert zunächst den Gesamtbedarf an Harzkomponenten.

- Höhere Leistung, da eine dünnere Isolierung sich für einen höheren Anteil an Leitern nutzen lässt und gleichzeitig die Wärmebarriere verringert wird. Dementsprechend kann die Baugröße für Generatoren gleicher Leistung alternativ verringert werden. Dies kann zum Beispiel in der Konstruktion eine Verkürzung der Gesamtlänge des Generators bedeuten und damit weniger Schwingungsbiegebelastung im Dauerbetrieb durch rotierende Felder. Der gesamte Wellenstrang wird verkürzt und somit der Platzbedarf im Kraftwerk.
- Erhöhung der Dauergebrauchstemperaturen durch Anwendbarkeit entsprechend modifizierter Polymermaterialien.
- Nutzung von Polymermatrizes mit verbesserten elektrischen Eigenschaften, wie z.B. Dielektrizitätskonstante, Verlustfaktor, Durchschlagsfestigkeit.
- Nutzung von Polymermatrizes mit verbesserten thermomechanischen Eigenschaften.

Da die aktuell eingesetzten Isolationsmaterialien und Fertigungstechnologien an ihre Grenzen gestoßen sind, sind die hier angeführten Verbesserungen nur durch einen disruptiven Technologiesprung zu verwirklichen.

Der bisher in der Isolationstechnik verwendete Glimmer wird mittels eines sehr material-, energie- und zeitaufwendigen Produktionsprozesses in mehreren Verfahrensschritten appliziert. Für den Einsatz von Glimmer im oben beschriebenen VPI-Prozess (Kap. 2) muss der auf der Erde (Madagaskar, Indien, Brasilien) nur beschränkt auftretende Feinglimmer (Muskowit, Phlogopit), durch großen Aufwand an Zeit, Energie und Wasser gereinigt und in einzelne Schichten aufgeteilt werden. Das daraus herzustellende Glimmerpapier muss anschließend entsprechend den Bedürfnissen der Elektrotechnischen Industrie in ein stabileres Glimmerband umgewandelt werden, welches in mehreren Lagen um elektrische Leiter gewickelt wird. Dabei muss eine gleichbleibende Qualität der Bänder gewährleistet sein, beispielsweise im Hinblick auf Banddicke oder Porosität. Anschließend wird mit einem Reaktionsharz imprägniert und ausgehärtet (siehe Abbildung 4.4).

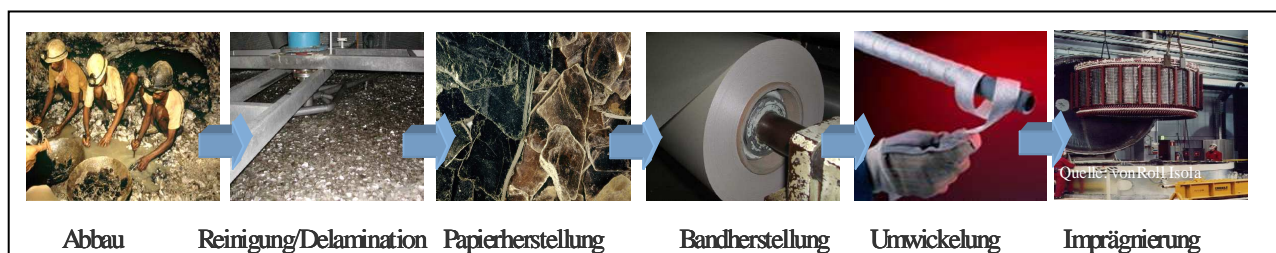


Abbildung 4.4 : Prozesse zur Realisierung einer Generatorisolation mittels VPI-Prozess [Quelle: von Roll].

Für eine Hochspannungsisolation müssen sämtliche Teileiter einzeln mit Glimmerband umwickelt werden. Die dann folgende Hauptisolierung muss ebenfalls mehrfach umwickelt werden. Dabei kommt es an Kanten und an gebogenen Stellen der Leiter häufig zum so genannten „Wrinkling“, d.h. das Glimmerband kann nicht gleichmäßig aufgebracht werden und es kommt zur Ausbildung von Falten und Knicken in der Isolierung. Dies sind Fehlstellen, die im Betrieb eine Erosion des Isoliermaterials begünstigen und somit die Lebensdauer des Systems stark einschränken. Wie aus Abbildung 4.5 zu erkennen ist, kann der Glimmer durch den Wickelprozess an Kanten brechen oder abplatzen.

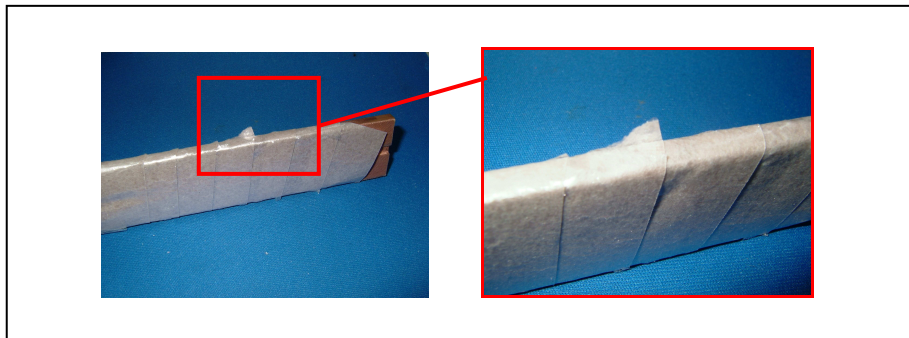


Abbildung 4.5 : Glimmerbandumwickelter Leiter zur Demonstration des „Wrinklings“. Dieses Problem wird in der Praxis durch die Aufbringung mehrlagiger Systeme mit bis zu 30 Glimmerbandlagen umgangen. Die Stäbe werden anschließend in die Nuten des Blechpaketes eingebracht. Für einen Generator werden hierfür mehr als 100 Leiter benötigt.

Die alternative Anwendung von Schichtsilikaten zur elektrischen Isolation hatten bisher nur wenige Forschungsarbeiten zum Inhalt. Beispielsweise zeigen aber anorganisch modifizierte Organoclays verbesserte Eigenschaften in Bezug auf die Durchschlagsfestigkeit auf. Andere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Thema der Elektorrheologie in elektrisch leitfähigen Polymeren wie Polyanilin. Hinweise bezüglich einer verbesserten Teilentladungsfestigkeit oder elektrischen Durchschlagsfestigkeit werden durch Mühlhaupt et al dargestellt. MONTANARI und MÜLHAUPT<sup>[18]</sup> zeigen, dass sich der Einsatz von organisch modifizierten Schichtsilikaten positiv in elektrischen Isolationen und deren Leistungswerte auswirken kann. Hintergrund ist hierbei die Reduzierung eingeschlossener Raumladungen in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Weitere aktuelle Forschungsarbeiten japanischer und amerikanischer Forschungsgruppen zeigen, dass sich nanopartikuläre Füllstoffe positiv auf verschiedene elektrische Eigenschaften auswirken:

- Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit.
- Verbesserung der Teilentladungsfestigkeit.
- Optimierung der Permittivität.
- Verringerung der dielektrischen Verluste.



Ebenso ist die für die gerichtete Applikation notwendige Beeinflussung der Partikel für den Einsatz als Isolation bisher nicht erwähnt. Die Auslegung von Reaktions- und Anlagenparametern für eine horizontale Orientierung nanopartikulärer Schichtsilikate ist bisher in duroplastischen und thermoplastischen Materialien kaum untersucht worden.

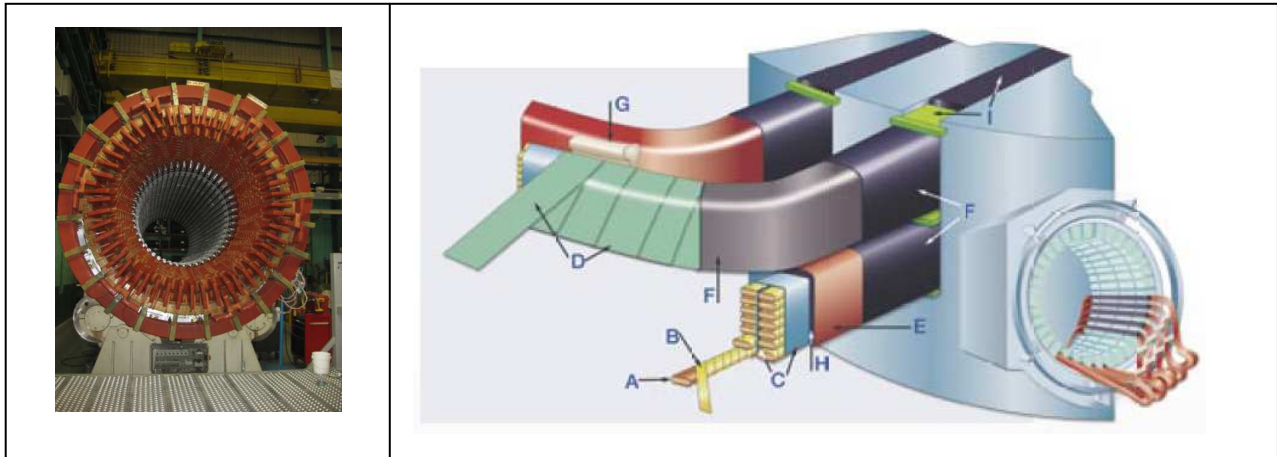


Abbildung 4.6: Stator mit Hochspannungsisolierung (l.) und Schema der Isolierung (A: Teileileiter; B: Teileileiterisolierung; C: Roebelstab; D: Glimmerband; E: Deckband; F: Außenglimmschutz (AGS); G: Versteifung /Distanzierung; H: Hauptisolierung; I: Nutverschluss; K: Endenglimmschutz).<sup>[23]</sup>

Zur Härtung von Epoxidharzen steht eine Vielzahl an Härtungssystemen zur Auswahl. Eine Anwendung alternativer Komponenten im VPI-Prozess scheiterte bisher daran, dass der Prozess zur Isolation der Maschinen in engen Grenzen vorgegeben war. Es besteht nun die Möglichkeit, die Chemie der Isoliermaterialien und Applikationsverfahren aufeinander abzustimmen.

Gleichzeitig ermöglicht dies, die aktuell angewandten anhydridischen Härter in ihrem Anteil zu verringern oder zu ersetzen. In Schweden und Finnland gibt es bereits Gesetze, die deren Verarbeitung einschränken. Eine Europäische Regelung zu diesem Thema existiert noch nicht, da auch die Kanzerogenität für die Lunge aufgrund des hohen Dampfdruckes und der Reaktivität der Materialien noch nicht eindeutig nachgewiesen ist.

Einen umfassenden Überblick zum Stand der Technik zur Exfolierung organisch modifizierter Schichtsilikate ist in einem Übersichtsartikel mit dem Titel „Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing“ erschienen. Applikationsprozesse zur Optimierung von Exfolierung und anisotropen Ausrichtung von Schichtsilikaten unter gleichzeitiger Verwendung sphärischer Nanopartikel in Epoxidharzsystemen für die elektrische Isolation wurden bisher nicht beschrieben, ebenso wie die anisotrope Ausrichtung von organisch modifizierten bzw. Mg-Schichtsilikaten in Thermoplasten mit hoher Durchschlagstabilität. Es ist bekannt, dass



nanopartikuläre Füllstoffe auf Basis von  $\text{SiO}_2$  zu einer Verbesserung der Teilentladungsbeständigkeit in Niederspannungsisolationen führen.<sup>[24]</sup> Deren Eigenschaften reichen aber bei weitem nicht aus, um ohne die aufwendige Glimmerbandisolierung eine ausreichende elektrische Festigkeit in Mittel- und Hochspannungsanlagen aufzuweisen.

Die Anwendung von Schichtsilikaten zur elektrischen Isolation hatten bisher nur wenige Forschungsarbeiten zum Inhalt. Beispielsweise zeigen aber anorganisch modifizierte Organoclays verbesserte Eigenschaften in Bezug auf die Durchschlagsfestigkeit auf. Andere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Thema der Elektrorheologie in elektrisch leitfähigen Polymeren wie Polyanilin. Hinweise bezüglich einer verbesserten Teilentladungsfestigkeit oder elektrischen Durchschlagsfestigkeit werden durch MÜLHAUPT et al.<sup>[18]</sup> dargestellt. MONTANARI und MÜLHAUPT<sup>[18]</sup> zeigen, dass sich der Einsatz von organisch modifizierten Schichtsilikaten in elektrischen Isolationen positiv auswirken kann. Hintergrund dabei ist die Reduzierung eingeschlossener Raumladungen in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Weitere aktuelle Forschungsarbeiten japanischer und amerikanischer Forschungsgruppen zeigen in paralleler Weise bestätigend, dass sich nanopartikuläre Füllstoffe positiv auf die oben angeführten elektrischen Eigenschaften auswirken.

## 5 Zielsetzung

Diese Arbeit stellt Überblick und Ausgangspunkt für einen Teil eines Entwicklungsprozesses in der elektrotechnischen Industrie dar, in dessen Rahmen Werkstoffe und Prozesse zur Isolation elektrischer und elektronischer Systeme (Motoren, Generatoren, Leistungshalbleiter, Hochspannungskabel) mit verbesserten Eigenschaften entwickelt werden sollen, die eine kunststoffgerechte Verarbeitung mittels kommerziell verfügbarer und verbreiteter Applikationstechnologien, wie z.B. Lackierung, Tauchung, Dispensierung oder Extrusion, und somit die Realisierung der Isolation in einem einzigen Arbeitsschritt ermöglichen. Die darauf basierenden Systeme sollen den steigenden Anforderungen an die Isolationsmaterialien in Bezug auf Temperaturstabilität, Wärmeleitung und mechanische bzw. elektrische Festigkeit in Zukunft gerecht werden.

Dies soll hauptsächlich durch den Einsatz von nanopartikulären Füllstoffen erreicht werden, deren Potenzial zur Verbesserung der elektrischen Alterungsfestigkeit experimentell aufgezeigt werden soll. Basis ist die Entwicklung und Nutzung von neuen Prozesstechniken, die wiederum den Einsatz von Matrixmaterialien (thermoplastische und duroplastische Materialien) mit verbesserten elektrischen und thermomechanischen Eigenschaften ermöglichen. Dies bringt neben einer höheren Effizienz auch Kosteneinsparungen in der Herstellung, eine Erhöhung der Designfreiheit in der Auslegung und Konstruktion von elektrotechnischen Systemen, wie z.B. Generatoren, Motoren, Transformatoren, Kabelsystemen und zukünftigen Technologien wie der Hochtemperatursupraleitung, und/oder deren Performanceverbesserung mit sich. Die verbesserten Eigenschaften sowie ein Machbarkeitsnachweis sollen anhand einfacher Tests gezeigt werden.

Mögliche Anwendungsbeispiele sind:

- Hochspannungsisolierungen von rotierenden Maschinen.
- Hochspannungsisolierungen von Leistungshalbleiterbauelementen (IGBT-Module).
- Starkstromleitungen.

In der gesamten elektrotechnischen Branche ist die Entwicklung innovativer Isolationssysteme von großem Interesse. Es wird postuliert, dass eine Verbesserung bestimmter Eigenschaften, wie beispielsweise der Teilentladungsbständigkeit und der Dauereinsatztemperaturen, von ca. 10 % eine Erhöhung der Lebensdauer um bis zu einem Faktor 4 ermöglicht.

Diese Arbeit soll dabei Möglichkeiten aufzeigen, die durch den Einsatz von nanopartikulären Füllstoffen entstehen und damit den Ausgangspunkt für Überlegungen zur Erneuerung von Isoliersystemen anstoßen. Sie beschäftigt sich in erster Linie mit der zielgerichteten Modifikation eines konventionellen Harzsystems und soll die erhöhte Beständigkeit gegen äußere und innere Teilentladungen nachweisen. Gleichzeitig soll das neue System eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweisen, als bisher üblich.

Tabelle 5.1 : Zusammenfassung der Zielvorgaben.

<b>Parameter</b>	<b>Vorgabe</b>
<b>Harzbasis</b>	bewährtes System aus Epoxid und Säureanhydrid
<b>Viskosität</b>	so gering wie möglich (< 500 mPa·s)
<b>Füllstoff</b>	elektrisch isolierend gute Wärmeleitfähigkeit
<b>Partikeldurchmesser</b>	1-1000 nm (sub- $\mu$ und nano)
<b>Dielektrizitätskonstante <math>\epsilon_r</math></b>	einstellbar konstantes Verhalten über Frequenz und Temperatur
<b>Verlustfaktor <math>\tan\delta</math></b>	einstellbar konstantes Verhalten über Frequenz und Temperatur
<b>Teilentladungsbeständigkeit</b>	möglichst hoch, deutliche Verbesserung gegenüber herkömmlichen Systemen
<b>Wärmeleitfähigkeit</b>	> 0,5 W/mK
<b>Ökonomie</b>	niedriger Preis keine zusätzlichen logistischen Anforderungen

Hier wird der Schwerpunkt auf eine verbesserte Erosionsbeständigkeit gegenüber elektrischen Teilentladungen gelegt.

Darüber hinaus ist das vorliegende Werk als Überblick zu verstehen, der die Breite der wissenschaftlichen Untersuchungen darstellt und gleichzeitig offenlegt, welche Aspekte in der kommenden Zeit noch tiefgründig behandelt werden müssen.

## 6 Die elektrische Festigkeit eines Isoliersystems

Ein elektrisches Isoliersystem hat die Aufgabe, den auftretenden Belastungen eines Betriebsmittels während seiner gesamten Lebensdauer zu widerstehen. Ist das Isoliersystem fehlerhaft, können elektrische Entladungsvorgänge stattfinden. Diese können sich als Teilentladungen äußern und die Lebenserwartung verkürzen, oder als elektrischer Durchschlag, der zu einer sofortigen und irreversiblen Beschädigung am festen Isolierstoff führt.<sup>[25]</sup>

Teilentladungen entstehen durch lokale Überhöhungen des elektrischen Feldes, durch lokale Festigkeitseinbrüche und an Grenzflächen. Dabei wird bei Festkörpern zwischen inneren Teilentladungen und Oberflächenteilentladungen unterschieden. Teilentladungen führen zu einer Erosion des festen Isolierstoffes. Dadurch wird die Lebensdauer verkürzt, bis die Isolationsfähigkeit nicht mehr den Belastungen standhalten kann und ein elektrischer Durchschlag den Isolierstoff zerstört.<sup>[26]</sup>

Im Moment des Durchschlages bei einer Durchschlagsspannung  $U_D$ , entsteht der zerstörende, lawinenartige Anstieg des Stromes, wie in dem Spannungs-Strom-Diagramm in Abbildung 6.1 dargestellt ist.

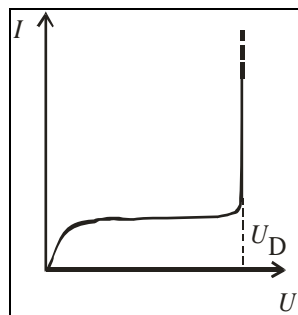


Abbildung 6.1: Spannungs-Strom-Diagramm mit Durchschlagsspannung  $U_D$  beim Versagen der Isolierung.

Das Maß für die elektrische Festigkeit eines Stoffes ist die Durchschlagsfeldstärke  $E_d$ . Diese technische Größe ist keine Materialkonstante, sondern eine Materialeigenschaft, die erheblichen statistischen Schwankungen unterliegt. Eine Vielzahl physikalischer Einflussgrößen wie die Dicke des Isolierstoffes, Verunreinigungen, Frequenz, Art und Dauer der Spannungsbelastung, sowie die Umgebungsbedingungen Temperatur, Druck und Feuchtigkeit bestimmen die Höhe der Festigkeit.

Die Durchschlagsfestigkeit  $E_d$  eines Isolierstoffes beschreibt die Feldverhältnisse im Moment des Durchschlages bei einer Spannung  $U_D$ .

$$E_D = \frac{U_D}{s \cdot \eta} \quad (1)$$

Die Elektrodenanordnung besitzt die Schlagweite  $s$  (am Ort des geringsten Elektrodenabstandes) und bestimmt das elektrische Feld des Raumes zwischen den Elektroden. Es wird, wie in Abbildung 6.2 gezeigt, zwischen homogenen und inhomogenen, sowie zwischen symmetrischen und unsymmetrischen Feldern unterschieden. Der Schwaigerfaktor  $\eta$  ist ein Maß für die Feldhomogenität einer Elektrodenanordnung. Für homogene Feldverteilungen, die in der Realität nur näherungsweise zu erreichen sind, gilt  $\eta = 1$ .

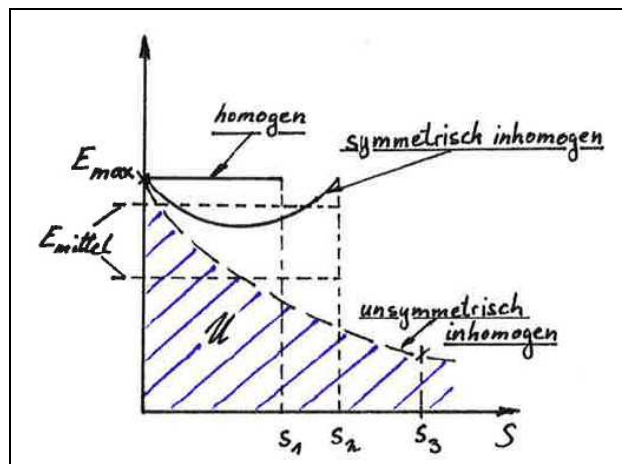


Abbildung 6.2: Unterschiedliche Feldverläufe bei konstanter Spannungsbelastung. <sup>[25]</sup>

Der Schwaigerfaktor lässt sich für bestimmte geometrische Anordnungen rechnerisch bestimmen.

$$\eta = \frac{\ln(\sqrt{p} + \sqrt{p-1})}{\sqrt{p \cdot (p-1)}} \quad (2)$$

In dieser Formel beschreibt die Variable  $p$  den Einfluss der Geometrie der Elektrode.

$$p = \frac{s + r}{r} \quad (3)$$

Der Geometriefaktor steht in Abhängigkeit zur Schlagweite  $s$  zur gegenüberliegenden Elektrode und zum Radius der aufgesetzten Elektrode.

Für die maximale Feldstärke einer Elektrodenanordnung gilt

$$E_{\max} = \frac{E_{\text{eff}}}{\eta}. \quad (4)$$

Durchschläge treten in verschiedenen Formen auf. Welcher Durchschlagsmechanismus sich einstellt, hängt von Randbedingungen wie Elektrodenanordnung, Umgebungsbedingungen des Isolierstoffes und der Belastungsart ab.

Grundsätzliches Kriterium ist die Einteilung der Entladungsvorgänge nach dem Aggregatzustand des Materials, in dem sie stattfinden:

- Entladungen in Gasen
- Entladungen in Flüssigkeiten
- Entladungen in Feststoffen

Für diese Entladungsformen stellen sich jeweils unterschiedliche Mechanismen ein, die hohen statistischen Schwankungen unterliegen und auch in kombinierter Form auftreten können.

Im folgenden Abschnitt werden die wahrscheinlichen Entladungsvorgänge für die Versuchsaufbauten (siehe Kapitel 10) erläutert.

## 6.1 Die dielektrischen Eigenschaften eines Isolierstoffes

Die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften eines Stoffes erfolgt durch zwei Parameter, der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  und dem dielektrischen Verlustfaktor  $\tan \delta$ .

Die Dielektrizitätszahl ist eine Materialkonstante. Sie beschreibt die Polarisationsmechanismen im Isolierstoff unter Einwirkung eines elektrischen Feldes. Durch die Polarisation entstehen Dipole im Inneren des Stoffes, die das äußere Feld beeinflussen und damit eine neue Feldverteilung hervorrufen.

Unter Einwirkung eines elektrischen Wechselfeldes werden diese Dipole dem Feld entsprechend umpolarisiert. Hierbei entstehen Wärmeverluste, die durch den dielektrischen Verlustfaktor  $\tan \delta$  beschrieben werden.

Bei der Analyse von Teilentladungen ist die Kenntnis der Dielektrizitätszahl zur Berechnung von Teilentladungseinsetzspannungen von Bedeutung. Zudem können auf der Basis von bekannten dielektrischen Eigenschaften gefüllter Epoxidharze Feldberechnungen durchgeführt werden.

### 6.1.1 Die Dielektrizitätszahl

Wirkt ein elektrisches Feld auf einen Isolierstoff ein, entstehen durch Ladungsverschiebungen atomare Dipole, die der Wirkung des Feldes entgegengerichtet sind. Dabei sind verschiedene Polarisationsmechanismen zu unterscheiden:

- Verschiebungspolarisation: im elektrisch neutralen Atom werden aufgrund eines elektrischen Feldes Ladungsträger verschoben.
- Orientierungspolarisation: vorhandene neutrale Dipole orientieren sich in Feldrichtung
- Grenzflächenpolarisation: innerhalb von Isolatoren mit inhomogener Leitfähigkeit werden bewegliche Ladungsträger aufgrund eines elektrischen Feldes verschoben. Die Inhomogenitäten stellen jedoch Barrieren dar, so dass der Stoff ungleichmäßig polarisiert wird.

Durch diese Polarisationsmechanismen im inneren des Stoffes entstehen neue Felder und damit eine neue Gesamt-Feldverteilung. Die Permittivität  $\epsilon$  beschreibt den Einfluss der Polarisation eines Stoffes auf das Feld. Sie ist definiert als das Produkt aus der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ . Die Dielektrizitätszahl beträgt für Vakuum ist  $\epsilon_r = 1$  und für jegliche Materie  $\epsilon_r > 1$  und beschreibt den direkten Einfluss des Isolierstoffes auf das elektrische Feld.

Je größer die Dielektrizitätszahl eines Isolierstoffes ist, desto stärker bewirkt er eine Verdrängung des elektrischen Feldes.

Nach Maxwell wird das makroskopische dielektrische Verhalten durch die Beziehung:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot (\vec{E} + \vec{P}) = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (5)$$

beschrieben.

Die dielektrische Verschiebungsdichte beschreibt den Zusammenhang der felderzeugenden Ladungen. Die Verschiebungsdichte hängt von der Dielektrizitätszahl (Permittivität) und damit von der betrachteten Materie ab. Sie ist abhängig von der Temperatur, der Frequenz und von der Feldstärke.

### 6.1.2 Der dielektrische Verlustfaktor

Das Zeigerdiagramm in Abbildung 6.3 stellt die Situation eines Isolierstoffes im elektrischen Wechselfeld dar. Hier treten durch Polarisierung und Leitung Verluste auf, die sich zu einem Verluststrom addieren. Der resultierende Gesamtstrom im verlustbehafteten Isolierstoff weicht von dem idealen Phasenwinkel  $\varphi = 90^\circ$  zur Spannung um einen Verlustwinkel  $\delta$  ab.

Definiert ist der dielektrische Verlustfaktor durch das Verhältnis aus Wirkleistung  $P$  zu Blindleistung  $Q$  einer Kapazität oder aus dem Verhältnis des Wirkstromes  $I_W$  und des Blindstromes  $I_B$ .

$$\tan \delta = \frac{P}{Q} = \frac{U \cdot I \cdot \cos \varphi}{U \cdot I \cdot \sin \varphi} = \frac{I_W}{I_B} \quad (6)$$

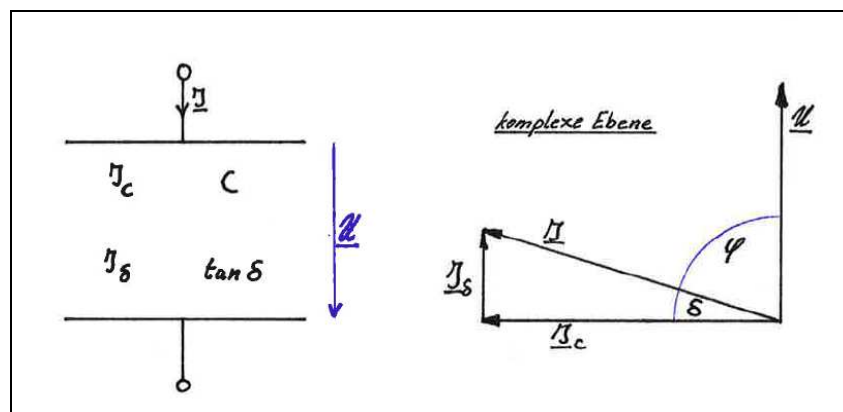


Abbildung 6.3: Verlustbehaftetes Dielektrikum im Plattenkondensator mit zugehörigem Zeigerdiagramm.

Die dielektrische Verlustleistung  $P_\delta$  an der in Abbildung 6.3 dargestellten Anordnung ist durch

$$P_\delta = U^2 \cdot \omega \cdot \tan \delta \quad (7)$$



gegeben.

Mit dem dielektrischen Verlustfaktor werden Aussagen über die zu erwartenden dielektrischen Verluste des Isolierstoffes im Betrieb und damit über die dadurch entstehende Eigenerwärmung des Isolierstoffes getroffen.

Die dielektrischen Eigenschaften weisen Frequenz- und Feldstärkeabhängigkeiten sowie eine Abhängigkeit von der Temperatur auf.

Der Verlustfaktor eines Isolierstoffes erhöht sich infolge von Alterungsprozessen. Besonders ausgeprägt ist die Erhöhung des Verlustfaktors durch eine kombinierte elektrische Belastung und Wasseraufnahme.

In der Hochspannungstechnik werden Isolierstoffe bevorzugt, deren dielektrischer Verlustfaktor unter  $10^{-2}$  (1%) liegt, da höhere Verluste zu thermischen Belastungen bis hin zum Wärmedurchschlag führen können. <sup>[26]</sup> Der Einsatz von Isolierstoffen mit hohen dielektrischen Verlusten wird für System-Anordnungen mit geeigneter Geometrie und hoher Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  unter dem Gesichtspunkt maximaler Temperaturbelastung möglich. <sup>[26]</sup>

### **6.1.3 Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften**

Die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften erfolgt an der Universität Dortmund am Lehrstuhl für Hochspannungstechnik und EMV (elektromagnetische Verträglichkeit). Die dielektrischen Eigenschaften eines Isolierstoffes weisen eine Frequenz- und Temperaturabhängigkeit auf. Der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$  besitzt zudem eine Spannungsabhängigkeit.

Um die Frequenzabhängigkeit der Probenkörper zu ermitteln wird ein Messverfahren im Niederspannungsbereich verwendet, im Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz. Der Einfluss von hohen Feldstärken auf die dielektrischen Eigenschaften des Epoxidharzes soll durch eine Hochspannungsmessung mit Brückenabgleich, bei einer Frequenz von  $f = 50$  Hz, gezeigt werden.

### **6.1.4 Messverfahren zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften**

Für die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften eines Isolierstoffes steht ein Messgerät (Dielectric Test Fixture) zur Verfügung, das an ein Impedanz-Messgerät (LCR-Meter) angeschlos-

sen wird. Die Messwert-Erfassung erfolgt über einen PC, der durch eine IEEE-Schnittstelle mit dem LCR-Meter verbunden ist. Der Aufbau ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

Das Dielectric Test Fixture besteht aus einer Schutzring-Elektroden-Anordnung, die es ermöglicht, Proben eines Durchmessers von  $d_{\min} = 50 \text{ mm}$  einzuspannen.

Die Proben werden mit einer Wechselspannung von  $U(t) = 1\text{V} \cdot \cos(\omega t)$  in einem Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz untersucht. Das Parallel-Ersatzschaltbild einer eingespannten Probe ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

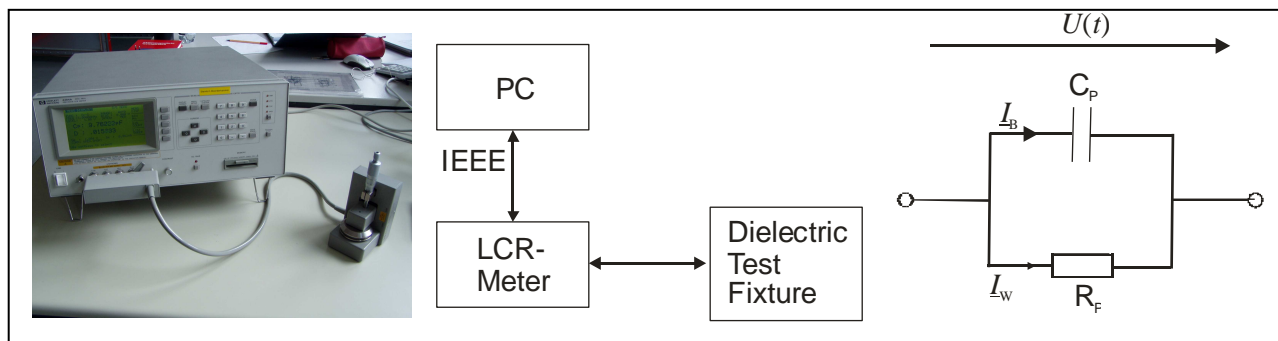


Abbildung 6.4: Messaufbau zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften für hohe Frequenzen (l.) mit Aufbauschema (m.) und Parallel-Ersatzschaltbild der eingelegten Probe.

Um die dielektrischen Eigenschaften erfassen zu können, verfügt das Dielectric Test Fixture über eine integrierte Strom- und Spannungserfassung. Da bei der Bestimmung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  und der Kapazität  $C_p$  kleinste Ströme (Polarisationsströme) und geringe Änderungen der Spannung detektiert werden sollen, muss die Strom- und Spannungsmessung präzise sein und darf nur geringe Messungenauigkeiten aufweisen.

Gerade in den unteren Frequenzbereichen einer Niederspannungsmessung werden nur geringe Ladungsträgerverschiebungen im Isolierstoff detektiert. Zur Auswertung dieser Signale wird ein Verstärker dazu geschaltet. Durch den Verstärker wird die Prüfspannung auf  $\hat{U}_{\text{rms}} = 20 \text{ V}$  erhöht.

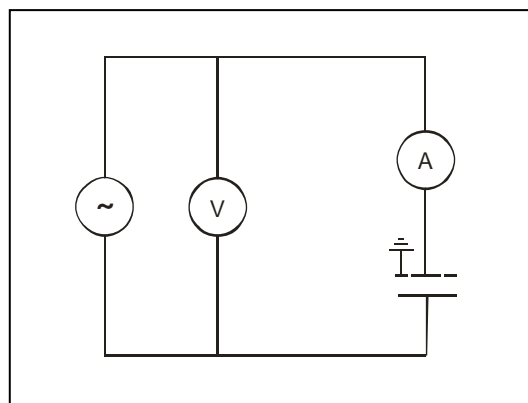


Abbildung 6.6: Ersatzschaltbild des Dielectric Test Fixtures. Es beschreibt den prinzipiellen Messaufbau. Der kreisförmige Schutzring ist geerdet. <sup>[27]</sup>

Über das Amperemeter wird das Verhältnis von Wirkstrom  $I_W$  und Blindstrom  $I_B$  ermittelt. Der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$  des Materials wird mit (2) direkt in dem Dielectric Test Fixture bestimmt und durch das LCR-Meter angegeben.

Das Voltmeter misst die Spannung, die an der Parallelkapazität  $C_P$  der eingespannten Probe abfällt. Aus dem Blindstrom und der Spannung bestimmt das Dielectric Test Fixture die Parallelkapazität der Anordnung. Diese wird durch das LCR-Meter erfasst. Aus der Parallelkapazität  $C_P$ , der Probendicke  $h$  und dem Elektrodendurchmesser der geschützten Elektrode berechnet sich die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  des zu untersuchenden Materials.

$$\epsilon_r = \frac{h \cdot C_P}{\pi \cdot \left(\frac{d_e}{2}\right)^2 \cdot \epsilon_0} \quad (8)$$

Die Auswahl der Schutzring-Elektrode fällt auf eine Anordnung mit einem Elektrodendurchmesser von  $d_e = 38$  mm. Die Aufgabe des geerdeten Schutzringes besteht in der Minimierung der Streukapazitäten am Rand der geschützten Messelektrode.

Zur Minimierung des Fehlers der Messung müssen weitere Einstellungen vorgenommen werden

- Überprüfen auf Parallelität der Schutzringanordnung
- Fehlerkorrektur mit dem LCR-Meter bestehend aus der
  - o Open Correction, zur Verringerung der Streu-Admittanz
  - o Short Correction, zur Erfassung der Impedanz des Systems

Die Toleranz der Messung beträgt  $\epsilon_r \pm 1$  % für die Dielektrizitätszahl und für die dielektrischen Verluste eine Abweichung von  $\tan \delta \pm (5 \% + 0,005)$ .

## 6.2 Entladungsprozesse

Teilentladungsprozesse basieren auf elektrischen Entladungsvorgängen in Gasen. Dabei sind die elektrischen Teilentladungen Vorentladungsprozesse, die nicht unmittelbar zu einem Durchschlag führen. Das Verhalten dieser Teilentladungen wird von der Homogenität des elektrischen Feldes bestimmt. Diese entstehen, wenn die elektrische Festigkeit des Isolierstoffes lokal durch das elektrische Feld überschritten wird. In homogenen Feldern ( $\eta = 1$ ) führt ein Überschreiten der

homogenes	In-	Geräte-	Hohl-
-----------	-----	---------	-------

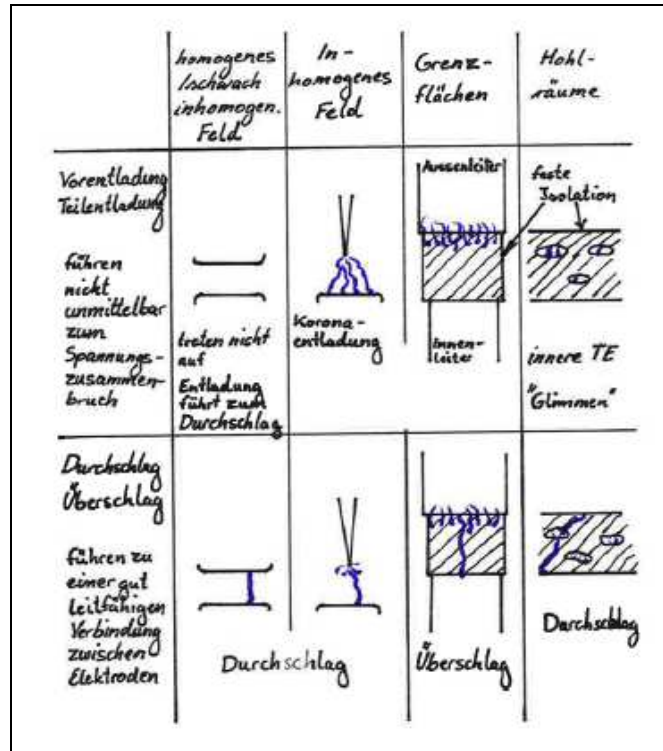


Abbildung 6.7: Übersicht über die gasinduzierten Entladungen. <sup>[26]</sup>

Feste Isolierstoffe besitzen in der Regel eine höhere elektrische Festigkeit als Gase (Luft:  $E_d = 24,4$  kV/cm, Epoxidharz:  $E_d = 220$  kV/mm <sup>[25]</sup>). Bei hohen elektrischen Belastungen entstehen an Grenzflächen mit hohem Festigkeitsgefälle Oberflächenentladungen und Gleitentladungen auf der Oberfläche des festen Isolierstoffes, bis hin zu einem zerstörerisch wirkenden Überschlag auf der Grenzfläche.

Feste und flüssige Isolierstoffe können produktionsbedingt gasgefüllte Fehlstellen (Lunker) enthalten. Diese stellen einen ungewollten Festigkeitseinbruch in der Isolierung dar. Wird eine fehlerhafte Isolierung ihrer elektrischen Normbelastung ausgesetzt, so entstehen in den gasgefüllten Hohlräumen Teilentladungen (innere Teilentladungen). Aufgrund von Erosions- und Zersetzungsprozessen in den Hohlräumen entsteht ein Langzeitprozess, der in der Zerstörung des Isolationssystems endet.

### 6.2.1 Das Verhalten von Gasen gegenüber elektrischen Teilentladungen

Gasentladungsprozesse entstehen durch Ladungsträgerbewegungen im elektrischen Feld. Alle Mechanismen basieren auf der Ionisierung der Gasmoleküle und der Entstehung des Primärelektrons. Im elektrischen Feld werden die freien Elektronen des Gases beschleunigt und führen zur Stossionisierung der Gas-Moleküle. Elektronenlawinen (Primärlawinen) werden generiert, die bei erfüllter Zündbedingung Sekundärlawinen zünden. Im Folgenden unterscheiden sich die einzelnen Mechanismen in Form und Entstehung der Sekundärlawinen. Diese führen abhängig von den jeweiligen Randbedingungen zu Teilentladungen oder Durchschlägen im Gas. In Tabelle 6.1 sind die drei grundlegenden Gasentladungsprozesse gegenübergestellt.

Tabelle 6.1: Übersicht der verschiedenen Entladungsprozesse.

Modelle	Entwicklungszeit	Schlagweite	Basiert auf
Townsend	...µs...	s << 1mm	Ionenbombardement + Photoemission
Streamer	...ns...	1cm...1m	Strahlung der Primärlawine
Streamer-Leader	ms...min	s > 1m	Streamer im inhomogenen Feld

Der Townsend-Mechanismus tritt in homogenen Feldern auf und benötigt im Vergleich zum Streamer eine lange Aufbauzeit, um geringe Schlagweiten zu überbrücken. Teilentladungen werden durch beide Modelle beschrieben, oder durch eine Kombination von beiden. Für Anordnungen mit metallischen Oberflächen dient der Townsend-Mechanismus, für innere Teilentladungen (Hohlräume im Dielektrikum) wird der Streamer-Mechanismus verwendet. Das in der Natur als Blitz vorkommende Modell des Streamer-Leader-Mechanismus benötigt Schlagweiten über einen Meter und geht daher nicht in die Betrachtungen mit ein.

### 6.2.2 Entstehung der Primärlawine

Die Moleküle eines neutralen Gases besitzen eine thermisch induzierte kinetische Energie. Vereinzelt Moleküle werden durch:

- UV-Strahlung
- Radioaktive Strahlung
- Höhenstrahlung ionisiert.

Dabei werden Elektronen und Ionen gebildet. Diese polaren Ladungsträger mit der Ladung  $Q$  werden durch das anliegende homogene elektrische Feld in entgegengesetzte Richtungen beschleunigt. Es wirkt die Coulomb-Kraft

$$\bar{F}_C = m \cdot \bar{a} = Q \cdot \bar{E}. \quad (9)$$

auf die Ladungsträger. Die Beschleunigung erfolgt innerhalb einer freien Weglänge  $\lambda_i$ , bis das Primärelektron auf andere Moleküle trifft. Die aufgenommene kinetische Energie  $W_{kin}$  des Elektrons ist definiert als

$$W_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = Q \cdot E \cdot \lambda_i. \quad (10)$$

Bei dem Stoss des Elektrons mit dem Molekül wird die kinetische Energie nach dem Impulserhaltungssatz übergeben. Das Molekül wird ionisiert, wenn die kinetische Energie des Elektrons größer als die Ionisierungsenergie  $W_i$  des Gas-Moleküls ist.

Die vermehrten freien Ladungsträger werden beschleunigt und führen zu weiteren Stoßprozessen. Es bildet sich eine Elektronenlawine, die Primärlawine.

Jedes freie Elektron hinterlässt Ionen, die ebenfalls durch das elektrische Feld beschleunigt werden. Die Beweglichkeit der Ionen ist aufgrund der höheren Masse um 2 Größenordnungen geringer als die der Elektronen [6]. Die freien Elektronen im Gas übernehmen die dominierende Rolle in den Entladungsprozessen.

Zur Beschreibung der Ionisierung im Gas dient der effektive Ionisierungskoeffizient. Dieser ist eine Funktion vom Gasdruck  $p$  und dem elektrischen Feld  $E$  und ist definiert als

$$\frac{\alpha_e}{p} = \frac{\alpha - \eta}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right). \quad (11)$$

Einige Gase tendieren zur Bildung negativer Ionen durch die Anlagerung freier Elektronen (Anlagerungskoeffizient  $\eta$ ).

Die effektive Ionisierung setzt sich aus der Zahl der Ionisierungen  $\alpha$  (Ionisierungskoeffizient) und dem Anlagerungskoeffizienten zusammen. Damit eine Primärlawine entstehen kann, muss der effektive Ionisierungskoeffizient größer Null sein.

Von der Primärlawine ausgehend stellen sich durch die Generation der Sekundärlawinen die unterschiedlichen Durchschlagsmechanismen ein. Diese sind abhängig von den Zündbedingungen der Entladungsvorgänge.

### 6.2.3 Der Townsend-Mechanismus

Der Townsend-Mechanismus (oder auch Generationenmechanismus) wird geprägt durch die Ionenwanderung im homogenen elektrischen Feld, sowie durch die Photoemission in der Kathode und Anode. Dieser Prozess entsteht bei kleinen Schlagweiten. In Abbildung 6.8 wird schematisch der Ablauf dieses Entladungsvorganges gezeigt.

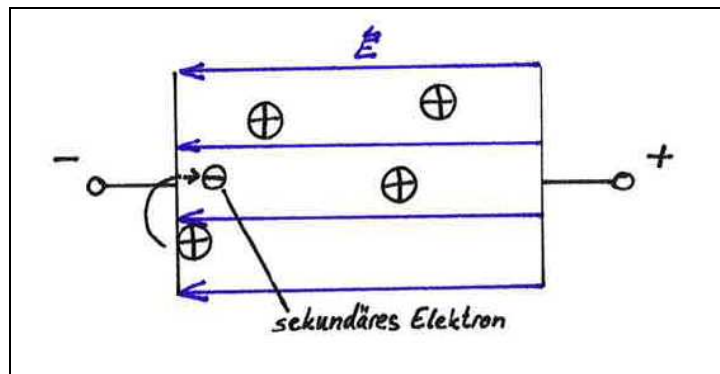


Abbildung 6.8: Genierung der Sekundärelektronen beim Townsend-Mechanismus.

Nach Entstehung der Primärlawine werden die freien Elektronen von der Anode aufgenommen. Die Ionen entwickeln nicht genügend kinetische Energie, um eine Stossionisierung im Gas auszulösen. Beim Auftreffen auf die Kathode wird jedoch die kinetische Energie übertragen. Die Ionisierungsenergie der metallischen Kathode ist geringer als die des Gases. Vorhandene Elektronen in der metallischen Kathode erhalten genügend Energie und werden aus der Kathode herausgestoßen.

Die Sekundärlawinen werden durch das elektrische Feld beschleunigt und regen Stossprozesse an. Es entstehen die Sekundärlawinen.

Wenn für jede Primärlawine mindestens eine Sekundärlawine erzeugt wird, kommt es zum Lawinenwachstum und damit zur Zündung des Durchschlages.

Für Hohlräume in einem Dielektrikum genügt das Ionenbombardement nicht aus um die Sekundärlawinen zu zünden. Die Primärlawine verliert auf ihrem Weg zur Anode Energie in Form von Lichtquanten. Einige der Photonen treffen auf die dielektrische Kathode auf und lösen dort die Sekundärelektronen, die zu der Lawinenbildung führen.

Das Modell des Townsend-Mechanismus besitzt seine Gültigkeit für homogene elektrische Felder. Die Lawinen dürfen während des Prozesses das homogene elektrische Feld nicht wesentlich beeinflussen. Falls im Prozess große Raumladungszonen entstehen, wird der Streamer-Mechanismus als Entladungsmodell gewählt.

#### 6.2.4 Der Streamer-Mechanismus

Das Modell des Streamer-Mechanismus basiert auf der Entstehung von Raumladungszonen. Anders als beim Townsend-Mechanismus ergibt sich ab einer bestimmten Ladungsträgerkonzentration der Primärlawine eine Inhomogenität des elektrischen Feldes. Dies beruht auf dem Eigenfeld der Primärlawine, dass dem äußerem Feld entgegengesetzt gerichtet ist. Bei dem Streamer-Mechanismus muss zwischen der Ausbreitung im homogenen und im inhomogenen Feld unterschieden werden.

Die Primärlawine besteht aus einem Kopf aus Elektronen und ein Lawinenrücken mit nahezu unbeweglichen Ionen, wie in Abbildung 6.9a dargestellt wird. Der Kopf bewegt sich schnell in Richtung der verhältnismäßig weit entfernten Anode und nimmt durch Stossionisation an Durchmesser zu. An dem Kopf der Lawine ist die maximale Eigenfeldstärke  $E_{\max}$  der Primärlawine zu erwarten.

In den Abbildungen 6.9b und 6.9c werden die Raumladungsfelder der Primärlawine dargestellt und ihre Wirkung auf das elektrische Feld.

Wenn am Kopf der Lawine Wirkung und Gegenwirkung der elektrischen Felder  $E_0$  und  $E_{\max}$  gleich groß sind, so wird die Lawine nicht weiter beschleunigt. Dies führt zum Stillstand des Lawinenwachstums, auch Selbsthemmung der Primärlawine genannt.

Die Primärlawine besitzt nun einen energetisch hohen Zustand, den sie aufgrund der fehlenden Energie aus dem äußeren Feld nicht mehr halten kann. Es kommt zu Rekombinationsvorgängen und zur Aussendung der überschüssigen Energie in Form von Strahlungsquanten.



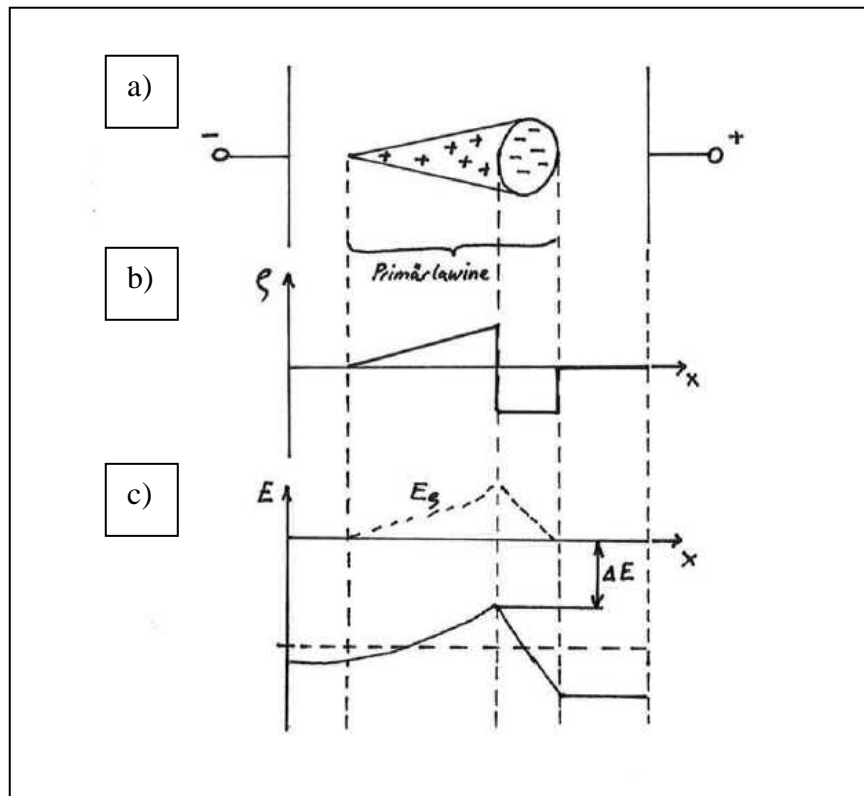


Abbildung 6.9: Feldverhältnisse und Raumladungszonen bei der Ausbreitung der Streamer-Primärlawine.

Die Energie der Photonen ist ausreichend um eine Photoionisation in Molekülen außerhalb der Primärlawine anzuregen. Die Sekundärelektronen lösen durch Stossionisation die Sekundärlawinen aus. Aus der Superposition aller Lawinen entsteht ein leitfähiger Kanal zwischen der Anode und Kathode, der zur Entladung führt.

In Abbildung 6.10 sind die Lawinenprozesse des Streamermechanismus grafisch dargestellt.

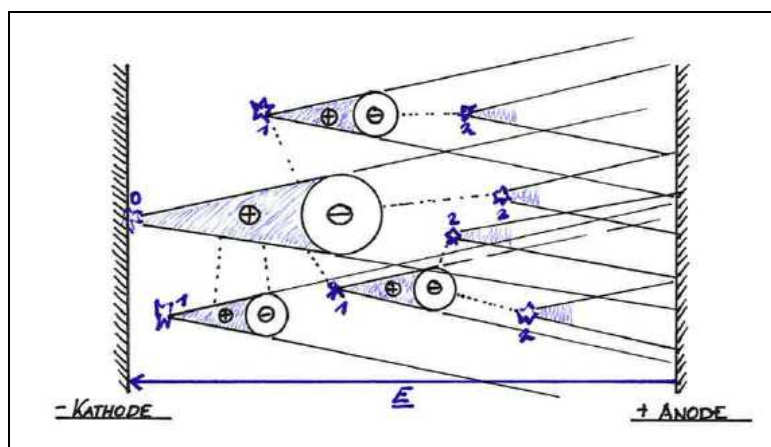


Abbildung 6.10: Photoinduzierte Generierung von Sekundärlawinen beim Streamerprozess. <sup>[26]</sup>

Der Prozess des Streamer-Mechanismus verläuft aufgrund der photoinduzierten Lawinengenerierung im Bereich von Nanosekunden. Das notwendige Kriterium für seine Entstehung ist die ladungsträgerbedingte Raumladung, die zur Selbsthemmung der Primärlawine führt. Im inhomogenen Feld gilt diese Zündbedingung ebenfalls. Jedoch führen die Inhomogenitäten des elektrischen Feldes zu einer Veränderung des Entladungsvorganges.

Vor dem elektrischen Durchschlag entstehen im inhomogenen Feld Teilentladungen mit einer Einsetzspannung  $U_e$  von

$$U_e = E_d \cdot s \cdot \eta \quad (12)$$

Die sich ab  $U_e$  ausbreitenden Streamer (Teilentladungen) dringen bevorzugt in feldschwache Räume vor. Durch ihr Eigenfeld homogenisieren sie das inhomogene Feld. Das Lawinenwachstum endet an unterschiedlichen Stellen im Raum. In den Lawinenköpfen rekombinieren die Ladungsträger und emittieren Strahlungsquanten. Erst bei Erreichen der Durchschlagsspannung  $U_d$  bildet sich ein vollständiger Kanal zwischen den Elektroden aus.

### 6.2.5 Teilentladungen

Teilentladungen können in gasförmigen, in flüssigen und in festen Isolierstoffen vorkommen. Dabei beeinträchtigen sie die kurzzeitige elektrische Festigkeit des Isolierstoffes in der Regel nicht, können aber auch in vereinzelten Fällen zum sofortigen Durchschlag führen.

Teilentladungen (TE) entstehen in inhomogenen Feldern bei lokalen Feldüberhöhungen (wie z.B. bei einer Nadelelektrode), bei lokalen Festigkeitseinbrüchen (Elektrodenablösung) und an Grenzfläche (Zwickelanordnung). Bei Festkörpern wird zwischen inneren Teilentladungen, äußeren Teilentladungen (Korona-Entladungen) und Oberflächenteilentladungen unterschieden.

Bei organischen Isolierstoffen führen Teilentladungen zu einer Verringerung der Lebensdauer. Damit kann die Qualität der Isolierung eines elektrischen Betriebsmittels durch das Auftreten der TEs und ihre Intensität bewertet werden. Als Kenngrößen stehen hierfür die scheinbare Ladung  $q_s$  (Intensität und Anzahl) und der dazugehörige Spannungsverlauf (Phasenabhängigkeit, Einsetz- und Aussetzspannung) zur Verfügung (siehe Kapitel Messtechnik).

Die unterschiedlichen Teilentladungs-Formen basieren auf den Gasentladungsmechanismen des Townsend- und des Streamer-Mechanismus. Teilweise treten beide Entladungs-Mechanismen in Kombination auf.

### 6.2.6 Oberflächenentladungen

Oberflächenentladungen können vor allem an drei charakteristischen geometrischen Anordnungen auftreten:

- im quer geschichteten Dielektrikum
- im längs geschichteten Dielektrikum
- Gleitanordnung (Zwickel).

In quer geschichteten Dielektrika ist das elektrische Feld senkrecht zur Oberfläche der Schichten gerichtet. Bei Unterschieden in der Permittivität der einzelnen geschichteten Stoffe werden lokale Feldstärkeerhöhungen ausgelöst. Dabei verdrängt der Stoff mit der höheren Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  das elektrische Feld in den Raum mit geringerem  $\epsilon_r$ . Eine Simulation dieses Falles ist in Abbildung 6.11 beispielhaft anhand von Glimmerplättchen in Epoxidharz dargestellt. Der Glimmer besitzt eine höhere Permittivität als das umgebende Epoxidharz und verdrängt das Feld in die Zwischenräume welche mit Harz gefüllt sind. In den Gebieten der Feldstärkeerhöhung besteht Gefahr der Auslösung von inneren Teilentladungen, die die Lebensdauer des geschichteten Isolierstoffes verkürzen.

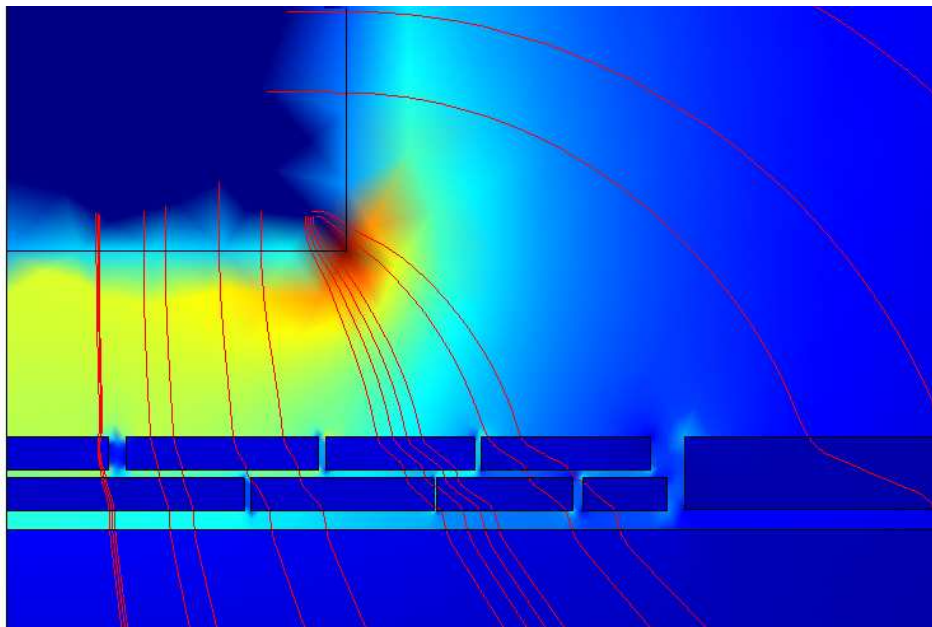


Abbildung 6.11: Feldverdrängungseffekte an einem quer geschichteten Dielektrikum für Epoxidharz mit  $\epsilon_r = 3,5$  und Glimmer mit  $\epsilon_r = 7$  (axialsymmetrische 2D-Darstellung), blau = geringe Feldstärke, rot = hohe Feldstärken.

Gleitanordnungen entstehen an der Grenzfläche zweier Isolierstoffe mit unterschiedlichem Aggregatzustand. In Abbildung 6.12 ist eine Zwickel-Anordnung mit aufgesetzter Kugelelektrode für diesen Fall dargestellt.

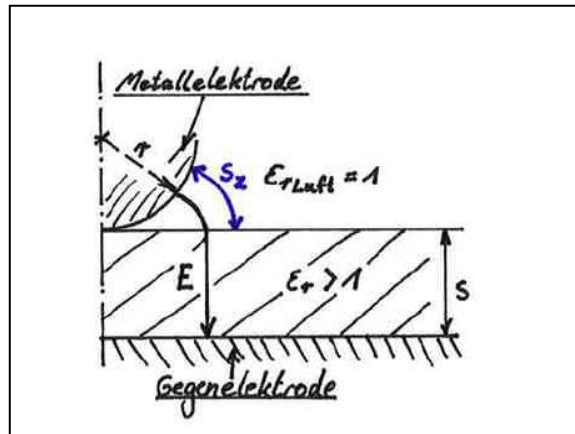


Abbildung 6.12: Am Isolierstoff aufgesetzte Elektrode mit Zwickel, an dem die Schlagweiten variabel sind.

Zwischen Elektrodenrand und Isolierstoff entstehen bei angelegter Spannung  $U$  die höchsten Feldverteilungen (Elektrodengeometrie und Feldverdrängung im Dielektrikum in den Gasraum). Ab einer Spannung  $U_e$  zünden Teilentladungen in dem gasgefüllten Raum. Der Isolierstoff besitzt eine viel höhere Festigkeit als das Gas. Damit bewegen sich die Ladungsträgerlawinen radial an der Oberfläche des Isolierstoffes entlang und schädigen diese.

Die Teilentladungseinsetzspannung  $U_e$  wird bei Wechselspannungsbelastung berechnet durch

$$U_e = K \cdot \sqrt{\frac{s}{\epsilon_r}} \quad (13)$$

Damit ist  $U_e$  abhängig von der Schlagweite  $s$  (Dicke des Isolierstoffes) und der Dielektrizitätszahl des Isolierstoffes. Die Proportionalitätskonstante  $K$  ist ein empirischer Wert und beschreibt die Feldverhältnisse der Gleitanordnung. Für eine metallische Elektrode in Luft wird dieser Faktor mit  $K = 8 \text{ kV/cm}$  angegeben. <sup>[25]</sup>

### 6.2.7 Innere Teilentladungen

Innere Teilentladungen finden in Fehlstellen des festen Isolierstoffes statt. Diese Fehlstellen können während der Produktion (z.B. Lunker) oder als Folge von Belastungen während des Betriebes (z.B.

Elektrodenablösung) entstehen. Durch die geringere Festigkeit und die Feldüberhöhungen an der Fehlstelle entstehen dort Teilentladungen im Betrieb.

Untersuchungen an kugelförmigen Lunkern <sup>[6]</sup> und spaltförmigen Fehlstellen <sup>[5]</sup> über die gesamte Lebensdauer einer Isolierung sind in der Literatur zu finden.

Der Lunker als Verguss-Fehler ist eine der häufigsten Fehlstellen von Hochspannungsisolierungen. In einem Lunker stellt sich ein nahezu homogenes Feld ein, das wie folgt berechnet werden kann.

$$E_L = \frac{U}{s} \cdot \frac{3\epsilon_{rF}}{1 + 2\epsilon_{rF}} \quad (14)$$

Die Energie W im Lunker wird in Abhängigkeit des Potenzialgefälles  $U_L$  wird berechnet mit (13).

$$W = \frac{\pi \cdot \epsilon_0}{6} \cdot R \cdot U_L^2 \quad (15)$$

Ein elektrischer Durchschlag im homogenen Feld des Lunkers muss die Schlagweite  $s = 2R$  überbrücken bei der Zündspannung  $U_z$  von

$$U_z = U_L = E_d \cdot 2R \quad (16)$$

Aufgrund des Paschen-Gesetzes ist aber nicht jeder Lunker zündfähig. Die Randbedingungen Gasart, Druck im Hohlraum und Durchmesser des Lunkers entscheiden darüber. Ein mit  $p = 1$  bar Luft gefüllter Lunker zündet z.B. erst ab einem Durchmesser  $d = 2,7 \mu\text{m}$ . In kleineren Hohlräumen entstehen in diesem Fall keine Teilentladungen. <sup>[26,28]</sup>

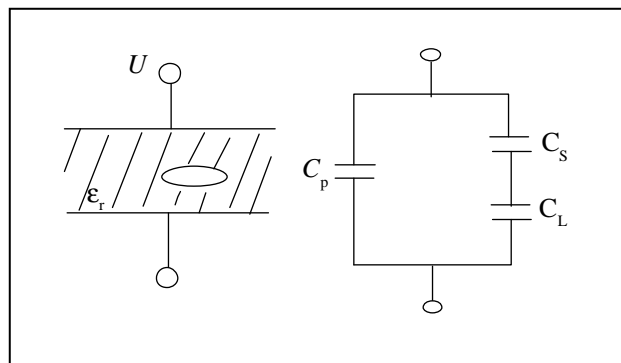


Abbildung 6.13: Innere Fehlstelle in einer Isolierung und kapazitives Ersatzschaltbild.

Die in den Fehlstellen einsetzenden elektrischen Teilentladungen wirken elektrisch erodierend. Zusätzlich wirken chemische Zersetzungsprozesse und UV-Strahlung auf den organischen Isolierstoff. Durch einen Langzeit-Prozess entstehen Treeing-Kanäle, die zu dem Erosionsdurchschlag führen.

## 6.2.8 Elektrische Festigkeit von Feststoffen

Feste und flüssige Isolierstoffe können nicht, im Gegensatz zu Gasen, durch einen einheitlichen physikalischen Prozess beschrieben werden. Einflussfaktoren sind hierbei die mannigfaltigen Geometrien, die Vielzahl an unterschiedlichen chemischen Substanzen und Prozessen, die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Stoffe, sowie fertigungsbedingte Parameter (Lunker, Verunreinigungen, Variationen im Herstellungsprozess usw.).

Im Gegensatz zu Gasen führt ein Durchschlag in einem Feststoff zu irreversiblen Schäden und damit zur Zerstörung des elektrischen Betriebsmittels.

Die elektrische Festigkeit  $E_d$  von festen Isolierstoffen ist jedoch höher als die von Gasen. Durch Fremdstoffe (z.B. Füllstoffe oder Verunreinigungen) wird diese Festigkeit stark beeinträchtigt. Aufgrund des multiphysikalischen Prozesses, mit einer hohen Anzahl von Parametern, die teilweise einen statistischen Charakter besitzen, stellen sich unterschiedliche Durchschlagsmechanismen ein. In Abbildung 6.12 werden drei Mechanismen dargestellt, die bei unterschiedlicher Belastungszeit in einem Isolierstoff auftreten können.

Der Wärmedurchschlag hängt von den dielektrischen Verlusten des Isolierstoffes (Verlustfaktor  $\tan \delta$  und Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ ), der Erosionsdurchschlag von dem Alterungsverhalten und der Elektrische Durchschlag von der Generierung freier Ladungsträger im Isolierstoff ab.

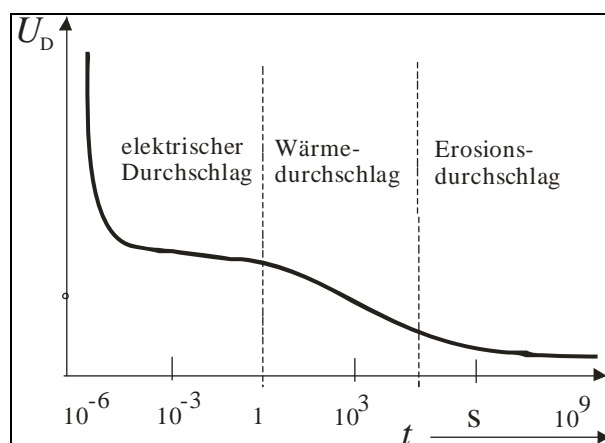


Abbildung 6.12: Durchschlagsfestigkeit  $E_d$  bei unterschiedlicher Belastungszeit. <sup>[25]</sup>

### 6.2.9 Der elektrische Durchschlag

Der elektrische Durchschlag entsteht durch Stoßprozesse von Elektronen im Isolierstoff. Freie Elektronen werden bei Spannungsbelastung durch das elektrische Feld beschleunigt und führen aufgrund von Stoßprozessen zu einer Elektronenlawine.

In kristallinen Isolierstoffen hoher Ordnung ist das Leitungsband, in dem sich die Elektronen frei bewegen können, schwach besetzt. Anhand des Energie-Bändermodells, werden drei Effekte aufgezeigt, durch die Elektronen ins Leitungsband gelangen können. Elektronen sind in der Kathode und in der Anode, sowie im Valenzband vorhanden. Sie können aus der Kathode durch die felderleichterte Thermoemission, den SCHOTTKY-Effekt, ins Leitungsband gelangen, wenn die Kathode eine höhere Temperatur aufweist als der Isolierstoff.

Elektronen aus dem Valenzband des Isolierstoffes müssen den Potenzialwall der verbotenen Zone von 2..10 eV überwinden um in das Leitungsband zu gelangen. Bei stark inhomogenen Feldern ist dieser Potenzialwall sehr dünn. Die Eigenschaft der Elektronen als Quantenteilchen ermöglicht es ihnen, diesen dünnen Potenzialwall durch den Tunneleffekt zu überwinden.

Die innere Feldemission ist auf Verunreinigungen (z.B. Füllstoffe) des Materials zurückzuführen. Wenn diese Strukturstörungen des Kristalls Donatoren sind, so wirken diese als Elektronenquelle. Die Elektronen gelangen ins Leitungsband, werden beschleunigt und setzen aufgrund von Stoßprozessen weitere Elektronen frei. Es bildet sich eine Elektronenlawine, die das Isoliermaterial irreversibel beschädigt. <sup>[6, 25, 26, 28]</sup>

Der Füllstoff in einem gefüllten Kunststoff stellt in reinen Polymeren eine Verunreinigung dar. Je höher der Füllgrad des Polymers, desto geringer ist seine elektrische Festigkeit im Vergleich zu dem ungefüllten Polymer.

## 7 Nanopartikel im Isoliersystem

Vergleichende Studien haben gezeigt, dass sich eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften im Vergleich zum ungefüllten Basismaterial einstellt, sobald nanopartikuläre Füllstoffe enthalten sind. Im Fokus aktueller Untersuchungen stehen dabei Metalloxide, wie Aluminiumoxid, Zinkoxid, Titandioxid oder auch Siliziumdioxid und Schichtsilikate, sowie Kombinationen aus Schichtsilikaten und den genannten Oxiden.

Die Anwesenheit von Füllstoffen im Epoxydharz verändert die dielektrischen Eigenschaften durch den Beitrag zur Permittivität der Nanopartikel.<sup>[1, 29]</sup> TiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel konzentrieren beispielsweise das elektrische Feld auf ihr Volumen, aufgrund ihrer höheren Permittivität<sup>[30]</sup> gegenüber der Epoxydharzmatrix. Es kommt zu Feldliniengradienten bzw. elektrischen Feldstärkeüberhöhungen im Matrixharz im Grenzbereich zum Partikel. Dadurch wird die Volumenphase der Matrix weniger belastet, der Grenzbereich höher. Auf der Oberfläche befindliche Füllstoffe verändern die dielektrischen Eigenschaften und haben somit einen direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit.<sup>[31]</sup>

Füllstoffe erhöhen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Primärelektron durch das anliegende elektrische Feld erzeugt wird. Somit ändern die Nanopartikel die Raumladungsverteilung.<sup>[32]</sup> Mit einer hohen Wahrscheinlichkeit für ein Primärelektron geht auch eine wahrscheinlichere Auslösung einer TE einher. Wohingegen bei ungefüllten Epoxydharzen eine höhere Spannung notwendig ist, um ein Primärelektron zu erzeugen. Somit besitzen die resultierenden Teilentladungen eine höhere Energie, wenn sie auf die Probenoberfläche treffen. Dies hat eine stärkere Schädigung des Werkstoffes zur Folge<sup>[13]</sup>. Daher entstehen bei gefüllten Isolationswerkstoffen häufiger Teilentladungen, die durch eine geringere Energie gekennzeichnet sind.

Mit einer ähnlichen Testanordnung wie in dieser Arbeit, testeten TANAKA et al.<sup>[1, 32]</sup> verschiedene Nano-Füllstoffe mit unterschiedlicher Körnung. Sie zeigen, dass SiO<sub>2</sub>-Partikel mit Abmessungen im Mikrometerbereich kaum eine Verbesserung gegenüber dem ungefüllten Zustand bringen. Die Verstärkung des Polymers durch SiO<sub>2</sub>-Partikel im Nanometerbereich bewirkt den geringsten Erosionsabtrag und die beste Durchschlagsfestigkeit gegenüber allen anderen Füllstoffen. Je kleiner die Nanopartikel sind, desto weniger Volumen wird erodiert.



Zu diesem Effekt wurden in den vergangenen Jahren schrittweise einige Erklärungen entwickelt:

1. Partikel mit einer höheren Permittivität gegenüber der Matrix konzentrieren das elektrische Feld in ihrem Volumen. Dadurch wird die Matrix weniger belastet.<sup>[33]</sup> Die durch das anliegende Feld beschleunigten Elektronen und Ionen werden an den anorganischen Partikeln abgebremst und verlieren ihre kinetische Energie, ohne sie schädigend an das Harz abzugeben.
2. Durch eine fortschreitende Erosion werden die Nanopartikel an der Oberfläche freigelegt und schützen somit die darunter liegenden Harzbereiche, da sie die Teilentladungsenergie aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche absorbieren, ohne dabei geschädigt zu werden (Abb. 7.1). Treffen kleine Erosionskanäle auf ein Nanopartikel, so werden sie gestoppt.<sup>[34]</sup>

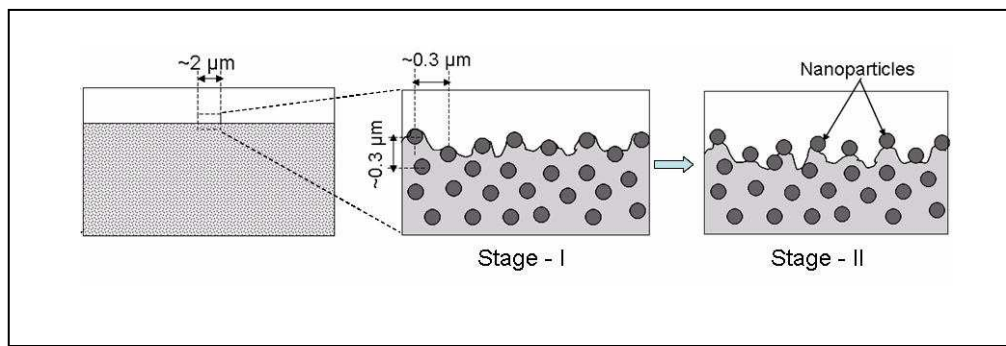


Abbildung 7.1: Durch die Erosion freiwerdende Partikel schützen das Material darunter und begrenzen das Entstehen und die Propagation von Kanälen.<sup>[34]</sup>

3. Ein etwas komplexeres Modell wird von TANAKA et al.<sup>[1]</sup> aufgestellt. Dieses so genannte „multi layered core-model“ basiert darauf, dass sich das Polymer um die Nanopartikel herum ausrichtet.

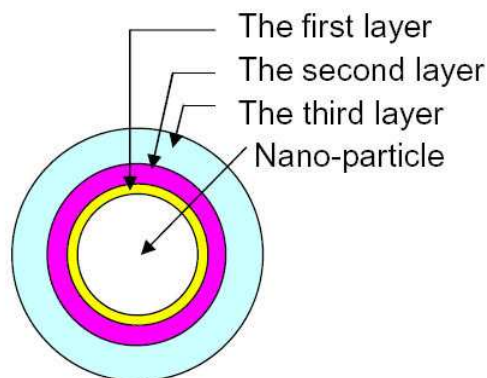


Abbildung 7.2: Ausbildung der drei Schichten um die Nanopartikel nach dem Multi-core Modell von TANAKA.<sup>[1]</sup>

Dies geschieht gestaffelt in drei Schichten (Abb. 8). Die innerste Schicht bildet den Haftvermittler und stellt die funktionellen Gruppen um die Matrix an die Partikel chemisch anzuknüpfen. Die zweite Schicht bindet kristallin oder zumindest teilkristallin an die erste Schicht an. Darauf folgt eine dritte Schicht, die den Übergang zur ungeordneten Polymermatrix darstellt und nur noch bedingt geordnet ist. Aufgrund der höheren Dichte und der stärkeren Bindungsverhältnisse zum Partikel und zwischen den ausgerichteten Molekülen sind diese Schichten resistenter gegen elektrische Teilentladungen als die übrige polymere Matrix.

Somit strukturiert das Nanopartikel seine Umgebung mit der Grenzfläche. Einen starken Einfluss auf diesen Effekt hat die Größe der Partikel, deren Oberflächenbeschaffenheit und ihre Verteilung in der polymeren Matrix.

## 8 Matrixmaterial und Basisformulierung

### 8.1 Basiskomponenten

Duroplastische Harzsysteme finden breite Anwendung in der Elektrotechnik. Für elektrische Tests wird eine gleichbleibend hohe Fertigungsqualität und hohe Verfügbarkeit benötigt. Aus technischer Sicht kommt nur ein System in Frage, dessen Parameter sehr gut bekannt sind und dessen Verarbeitung, das heißt Applikation und Aushärtung, gut beherrschbar ist. Die Beladung mit Füllstoffen macht von vornherein die Wahl einer Formulierung mit geringer Viskosität sinnvoll. Daher wird hier ein System aus destilliertem Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA), beziehungsweise Bisphenol-F-diglycidylether (DGEBF), verwendet, welches mit Hilfe eines Säureanhydridhärters thermisch gehärtet wird. Diese Reaktionsmischung besitzt eine Ausgangsviskosität von 17 mPa·s bei 70°C. Die thermische Aushärtung wird durch die Zugabe einer geringen Menge einer aminischen Komponente beschleunigt. Durch die Wahl ausschließlich reiner Komponenten ist die chemische Zusammensetzung des Modellsystems genau bekannt. Dieses System wird bereits in der Industrie angewendet und bietet gute chemische Anpassungsmöglichkeiten.

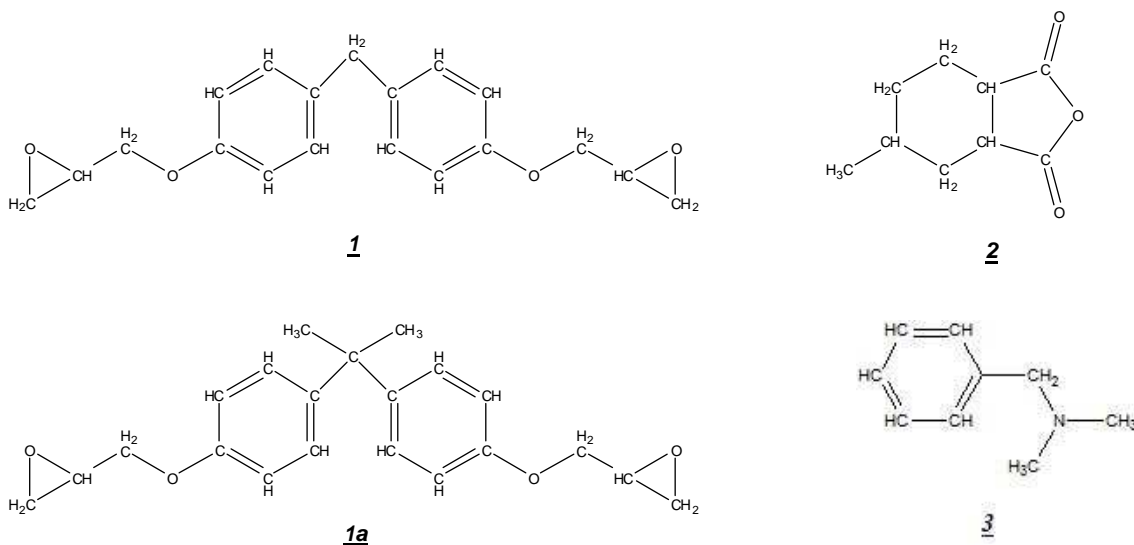


Abbildung 8.1 : Epoxidharzvarianten **1** und **1a**, sowie Härter **2** und Beschleuniger **3**.

Die Formulierung der Matrixkomponenten ist in untenstehender Tabelle wiedergegeben. Dabei wird eine industriell übliche Formulierung in Masseteilen angegeben.

Tabelle 8.1: Formulierung eines in der Isoliertechnik üblichen duroplastischen Basisharzes.<sup>[35]</sup>

Komponente	Bezeichnung	Anteil
Harz	DGEBA <u>1</u> / DGEBF <u>1a</u>	100 Masseteile
Härter	Methylhexahydrophthalsäureanhydrid <u>2</u>	90 Masseteile
Beschleuniger	(Dimethylbenzylamin) <u>3</u>	0,38 Masseteile

## 8.2 Herstellung der Probekörper

Ausgehend von der Epoxidharzkomponente werden Füllstoffe und Additive unter Rühren, Nutzung einer Perlmühle oder einer Ultraschallsonotrode zugegeben. Dabei wird auf 70°C temperiert. Anschließend erfolgt die Addition von Beschleuniger und Härter. Es folgt ein Entgasungsschritt. In die Formulierung eine stehende Form wird dann sorgfältig eingefüllt um Blasenbildung zu vermeiden. Danach erfolgt die thermische Aushärtung.

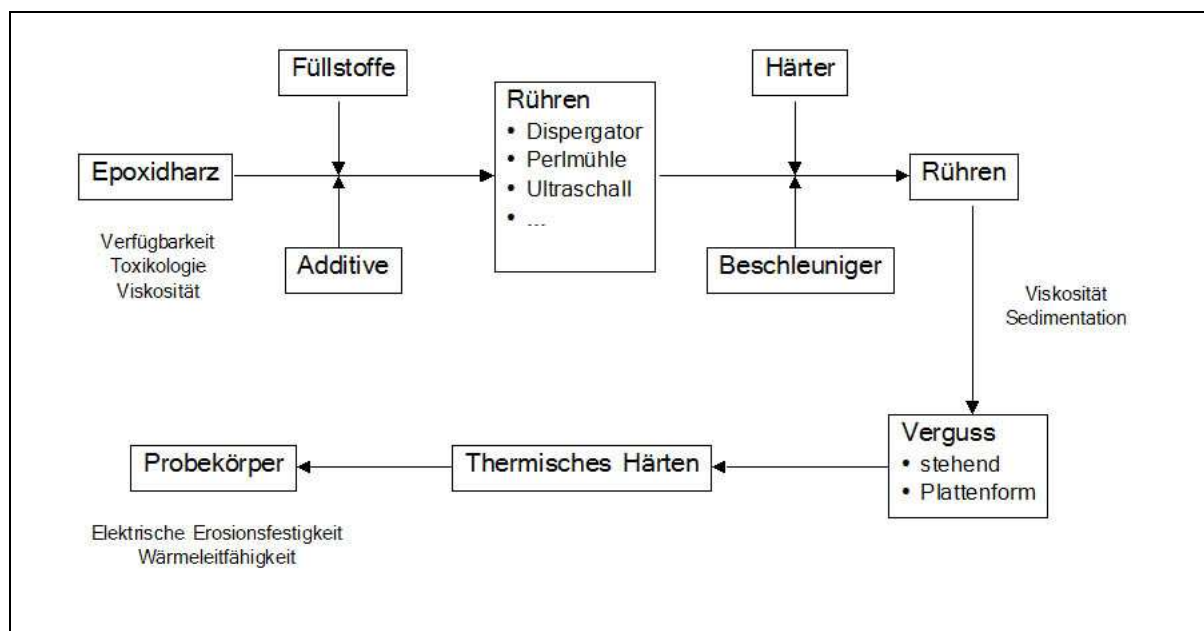


Abbildung 8.2 : Reihenfolge der verschiedenen Prozessschritte bei der Vorbereitung von plattenförmigen Probekörpern und Eigenschaften, die hier schwerpunktmäßig betrachtet werden.

Das Organigramm in Abbildung 8.2 fasst in einer Übersicht die wesentlichen Verfahrensschritte zur Herstellung plattenförmiger Probekörper zusammen. Materialien und Prozesse sind hier eingerahmt

dargestellt. Zusätzlich sind die Eigenschaften angegeben, auf die im jeweiligen Prozessverlauf besonderer Wert gelegt wird und welche in eine Bewertung der Probekörper mit einfließen müssen. Jeder einzelne der angegebenen Prozessschritte kann die geforderten End Eigenschaften beeinflussen. Insbesondere der thermischen Aushärtung und der resultierenden Vernetzung fallen hierbei Bedeutung zu. Um derartige Einflüsse auszuschließen werden alle Probekörper unter gleichen Bedingungen hergestellt. Die fertigen Probekörper werden mit Hilfe einer Polier- und Läppmaschine auf eine gleichbleibende Oberflächenrauigkeit  $S_a$  von  $2\text{ }\mu\text{m}$  eingestellt, bevor sie für die Testaufbauten bereitgestellt werden.

### 8.3 Thermisches Vernetzungsprofil

Die Aushärtung der Proben erfolgt in stehenden Vergussformen im Umluftofen. Ofen und Form sind auf  $70^\circ\text{C}$  vorgewärmt. Dies gewährleistet die absolut gleichförmige Aushärtung der Proben. Nicht berücksichtigt wird dabei der durch unterschiedliche Füllungen hervorgerufene veränderliche Temperaturgradient in den Proben. Um durch Volumenschwund verursachte Oberflächenkanäle zu vermeiden, wird der eigentlichen Aushärtung eine Gelierphase vorangestellt. Dadurch werden außerdem innere Spannungen im ausgehärteten Zustand des Formkörpers vermieden.

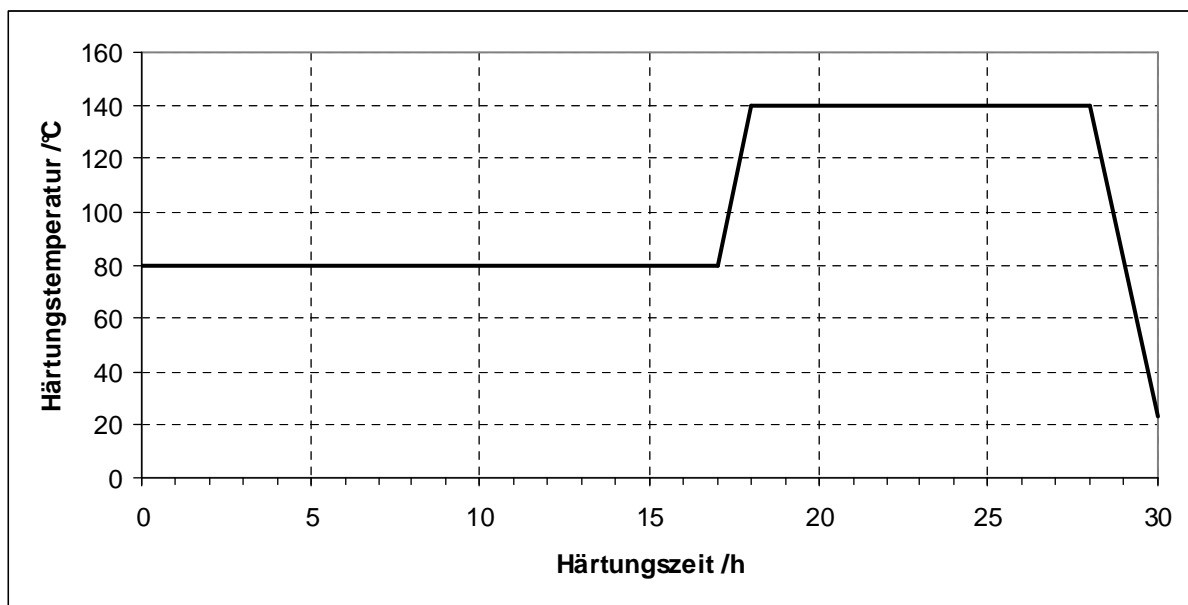


Abbildung 8.3 : Thermisches Vernetzungsprofil in mit 17-stündiger Gelierphase und 10-stündiger Nachhärtung.

## 8.4 Auswahl der Füllstoffe

Für die Kennwerte einer Isolierung sind die Zusammensetzung des Komposites und damit die sorgfältige Wahl der Einzelkomponenten verantwortlich. Diese werden primär anhand ihrer Permittivität und Wärmeleitfähigkeit beurteilt. Besonders gut geeignet erscheint Aluminiumnitrid zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. Die Literatur gibt jedoch Hinweise auf eine mangelhafte Hydrolysebeständigkeit. Darüber hinaus sind die Kosten bei einer großtechnischen Verwendung immens hoch. Zur Verbesserung der elektrischen Teilentladungsbeständigkeit erscheint Siliziumdioxid besonders geeignet, da die Permittivität sehr niedrig und dem Wert der Permittivität des Basisharzes nahe kommt. Gleichzeitig kann durch die, gegenüber dem Reaktionsharz, relativ gute Wärmeleitfähigkeit ein Beitrag zur Erhöhung im Komposit erhofft werden.

Tabelle 8.2: Mögliche Füllstoffe mit ihren wichtigsten Kennwerten.<sup>[30]</sup>

Eigenschaft	Einheit	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> (krist.)	SiO <sub>2</sub> (am.)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	BN	TiO <sub>2</sub>	ZnO
Wärmeleitfähigkeit	W/mK	> 100	20- 25	14	1,3	30	2- 150	8- 113	27
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	ppm/°C	4,5 - 5	6,7- 7,1	15	0,5	3,0	0	6 – 8	10 – 12,5
Elektrischer Widerstand	Ω/cm	>10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>14-16</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>13</sup>
Dielektrizitätszahl (RT, 1 MHz)	-	8,7- 8,9	8,9	3,8- 5,4	3,9	8,0	4,1	40 – 100	22

Im folgenden werden ausschließlich Materialien betrachtet, die eine hohe Marktverfügbarkeit, einen akzeptablen Preis aufweisen und toxikologisch unbedenklich sind.

### 8.4.1 Bornitrid

Bornitrid BN besitzt die größte thermische Leitfähigkeit der hier eingesetzten Materialien. Sie liegt bei diesem Material zwischen 30 und 130 W/mK. Wegen der für ein Füllmaterial sehr geringen Permittivität von ~4 ist es gut geeignet für den Einsatz in einem Isolierstoff.

Hier wird ein Material der Firma Saint-Gobain mit der Bezeichnung CarboTherm® BN CTP 05 verwendet. Es besitzt einen mittleren Partikeldurchmesser von < 1 µm und eine spezifische Oberfläche von 20 m<sup>2</sup>/g. Die Partikel haben Plättchenform. Die Wärmeleitfähigkeit erreicht ihren höchsten Wert in der Ebene (130 W/mK) und ihren geringsten Wert senkrecht dazu (30 W/mK). Bei CTP 05 handelt es sich um α-Bornitrid, welches eine hexagonale Struktur besitzt. Dieses Material hat eine dem Graphit sehr ähnliche Struktur und wird aus diesem Grund häufig als „weißer Graphit“ bezeichnet. Die einzelnen Gitterlagen können wie beim Graphit leicht gegeneinander

abgeschert werden. Daher kann dieses Material als Schmiermittel eingesetzt werden. Entgegen normalem Graphit bleibt der Reibungskoeffizient dabei bis über 1000°C stabil, so dass ein Einsatz bei hohen Temperaturen möglich ist. Aufgrund der Farbe und der schmierenden Wirkung werden auch Cremes und andere Kosmetika mit Bornitrid versetzt.

Da Bornitrid in Partikelgrößen von einigen Nanometern zur Zeit noch nicht großtechnisch verfügbar ist, bietet das CarboTherm® die kleinsten am Markt verfügbaren Bornitridpartikel.

#### **8.4.2 Aluminiumoxid**

Eingesetzt wird das Material Aeroxide® Alu 65, welches analog dem von der Fa. Degussa entwickelten Aerosil®-Verfahren hergestellt wurde. Als feinteiliges pyrogenes Metalloxid besitzt es eine sehr hohe spezifische Oberfläche von  $65 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die mittlere Größe der Primärteilchen beträgt 13 nm.

#### **8.4.3 Titandioxid**

Eingesetzt wird das Material Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P25 der Fa. Degussa. Dies ist ein nach dem Aerosil®-Verfahren hergestelltes, besonders feinteiliges Titandioxid. Die mittlere Größe der Primärteilchen beträgt 21 nm, die spezifische Oberfläche (BET) beträgt  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ . In diesem Material liegt Titandioxid in den beiden bekannten Modifikationen Anatas und Rutil in einem Verhältnis von 80/20 vor.

Titandioxid wird in nanopartikulärer Form bereits in Sonnencreme kommerziell eingesetzt.

#### **8.4.4 Disperses Siliziumdioxid in Polyetheracrylat**

Zu Vergleichszwecken stellt die Firma BASF ein Polyetheracrylatharz mit 50 wt% nanoskaliger Kieselsäure zur Verfügung. Das Material ist sehr hart und weist Spannungen auf, die sehr schnell zum Bruch führen. Die einen Millimeter dicke Platte wird ausschließlich für Tests in der Gleitanordnung nach IEC 343 (s. Kap. 10) verwendet.

#### **8.4.5 Disperses Siliziumdioxid in DGEBA/DGEBF**

Seit einiger Zeit werden auch Nanopartikel im Lösemittelaustauschverfahren hergestellt. Dadurch kann die Agglomeratbildung von vornherein vermieden werden. Ein weiterer Vorteil ist die mögliche Lieferung in verschiedenen Medien und damit auch die Verfügbarkeit in Bisphenol-A- bzw. Bisphenol-F-diglycidylether. Beide Produkte sind mit einem Füllgrad von 40% erhältlich. Die

Viskosität liegt bei 25°C bei 20 Pa·s. Der maximal erreichbare Füllgrad beider Varianten liegt momentan bei 60 Masseprozent, jedoch bei sehr kurzer Lagerstabilität.

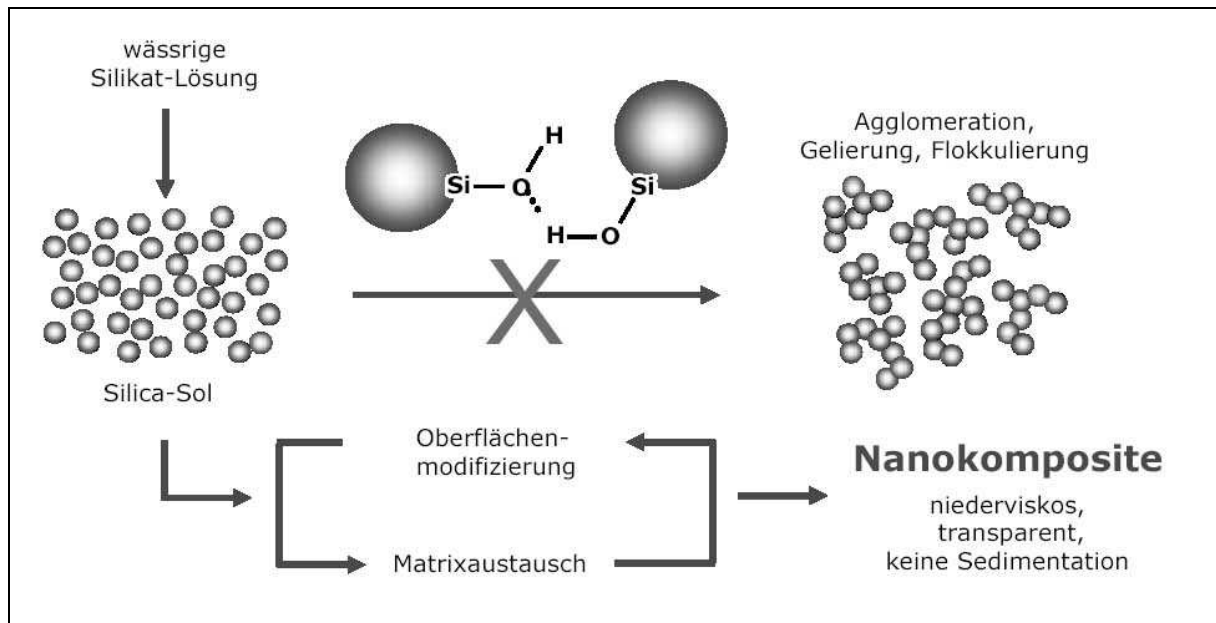


Abbildung 8.4: Hier ist das Herstellungskonzept des Materials abgebildet. Anders als bei der Verwendung pyrogener Materialien, welche in Pulverform eingearbeitet werden müssen, können so ohne aufwändige Dispergiervverfahren auf einfachem Wege niederviskose und transparente Nanokomposite hergestellt werden.

Die Herstellerfirma stellt für diese Arbeit experimentelle Varianten mit Füllgraden von 40, 50 und 60 Masseprozent zur Verfügung. Mit der in Kap. 8 beschriebenen Matrixformulierung können Komposite mit einem Füllgrad von maximal 44% hergestellt werden, bei direkter Härtung maximal 60%. Als kommerziell in großem Maßstab erhältliches Epoxidharzsystem ist dieses Material einzigartig, da die Partikel hier in vollkommen verteilter Form vorliegen. Darüber hinaus ist die Korngrößenverteilung der Nanopartikel sehr definiert.

Abbildung 8.4 zeigt das Herstellungskonzept eines solchen Materials, bei dem ein Silica-Sol durch einen geschickten Zyklus aus Modifizierung und Matrixaustausch in dem Epoxidharz bis auf den standardisierten Füllgrad von 40 Masseprozent angereichert werden.

## 8.5 Dielektrische Eigenschaften der Matrix und nanopartikulärer Komposite

Die dielektrischen Kennwerte werden für das Basismaterial bestimmt. Dabei zeigt sich für die relative Dielektrizitätszahl nur eine geringe Abhängigkeit von der Messfrequenz. Der dielektrische



Verlustfaktor steigt hingegen in diesem Bereich deutlich an, bleibt aber noch unterhalb des allgemein tolerierten Grenzwertes von 1%. Der Verlauf der Messwerte ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

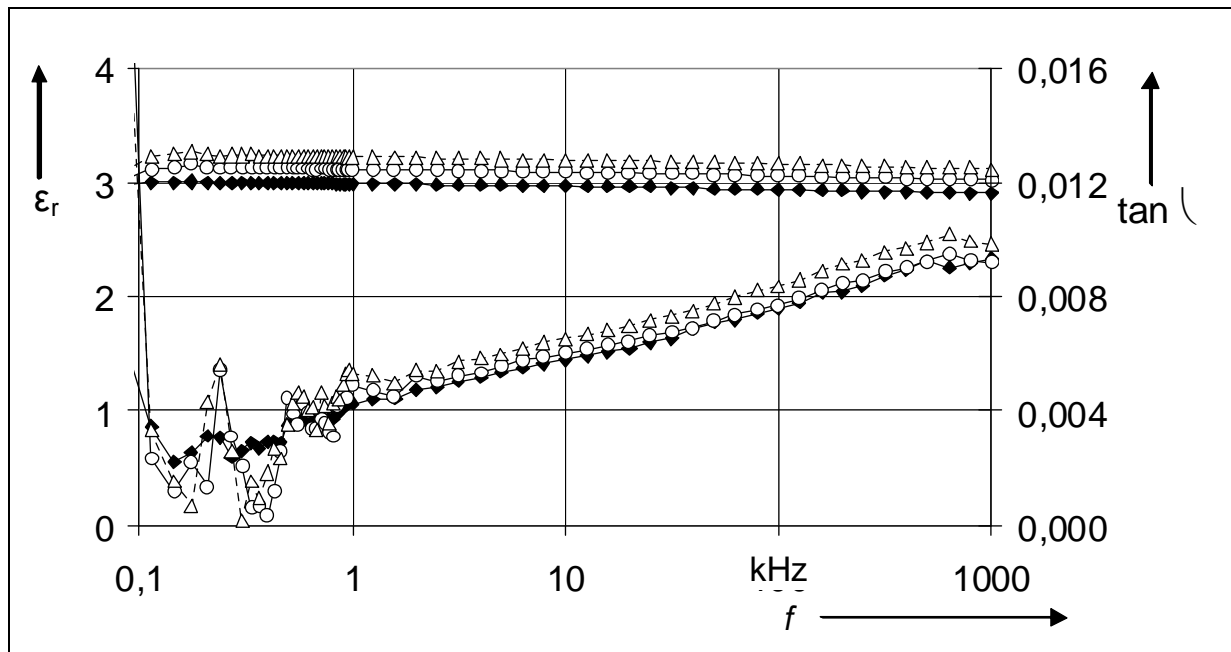


Abbildung 8.5 : Darstellung von Permittivität (obere Kurvenschar) und dielektrischem Verlustfaktor einer Basisharzprobe (untere Kurvenschar). Die ungefüllten Punkte zeigen die Veränderung der Werte nach einer Alterung von 70 Stunden (rund), bzw. 120 (dreieckig).

Die zwei zusätzlich dargestellten Kurven (ungefüllte Punkte) zeigen den Anstieg der dielektrischen Kennwerte, wenn der Prüfkörper vor der Messung 70, bzw. 120 Stunden gealtert wird. Die Alterung erfolgt in diesem Fall in der Gleitanordnung nach IEC 343, welche in Kapitel 10 ausführlich beschrieben ist. Für das Harzsystem ergibt sich dadurch eine Permittivität von 3.

Der mit der Belastungszeit erhöhte dielektrische Verlustfaktor erklärt sich aus unter äußeren Teilentladungen entstandenen erodierten Vertiefungen, welche unter der Messelektrode mit erfasst werden.

Nachfolgend wird in summarischer Form die Wirkung verschiedener Füllstoffe auf die Dielektrizitätszahl und den Verlustfaktor anhand beispielhafter Materialformulierungen beschrieben. Die einzelnen Füllstoffe sind in Kapitel 8.4 erläutert.

### 8.5.1 Bornitrid

Die Partikel liegen in der Größenordnung unterhalb eines Mikrometers und sind damit noch nicht zu den Nanopartikeln zu zählen. Sie werden zur Einstellung der Wärmeleitfähigkeit herangezogen.

Der Verlustfaktor einer Epoxidharzprobe, welche mit unterschiedlichen Füllgraden an hexagonalem Bornitrid versehen ist, zeigt einen geringen Abfall der Werte des dielektrischen Verlustfaktors. Oberhalb eines Füllgrades von 20 Volumenprozenten kann ein Probekörper nicht mehr unter normalen Bedingungen vergossen werden, da in stehendem Verguss durch die hohe Viskosität in der Mischung enthaltene Bläschen nicht mehr aufsteigen können. Dies führt zu Lufteinschluss und damit zu einem Anstieg der Verlustfaktorwerte. Sind Vergleichswerte bekannt, so kann der dielektrische Verlustfaktor als Kennwert für die Vergussqualität, namentlich im Hinblick auf Lunker herangezogen werden.

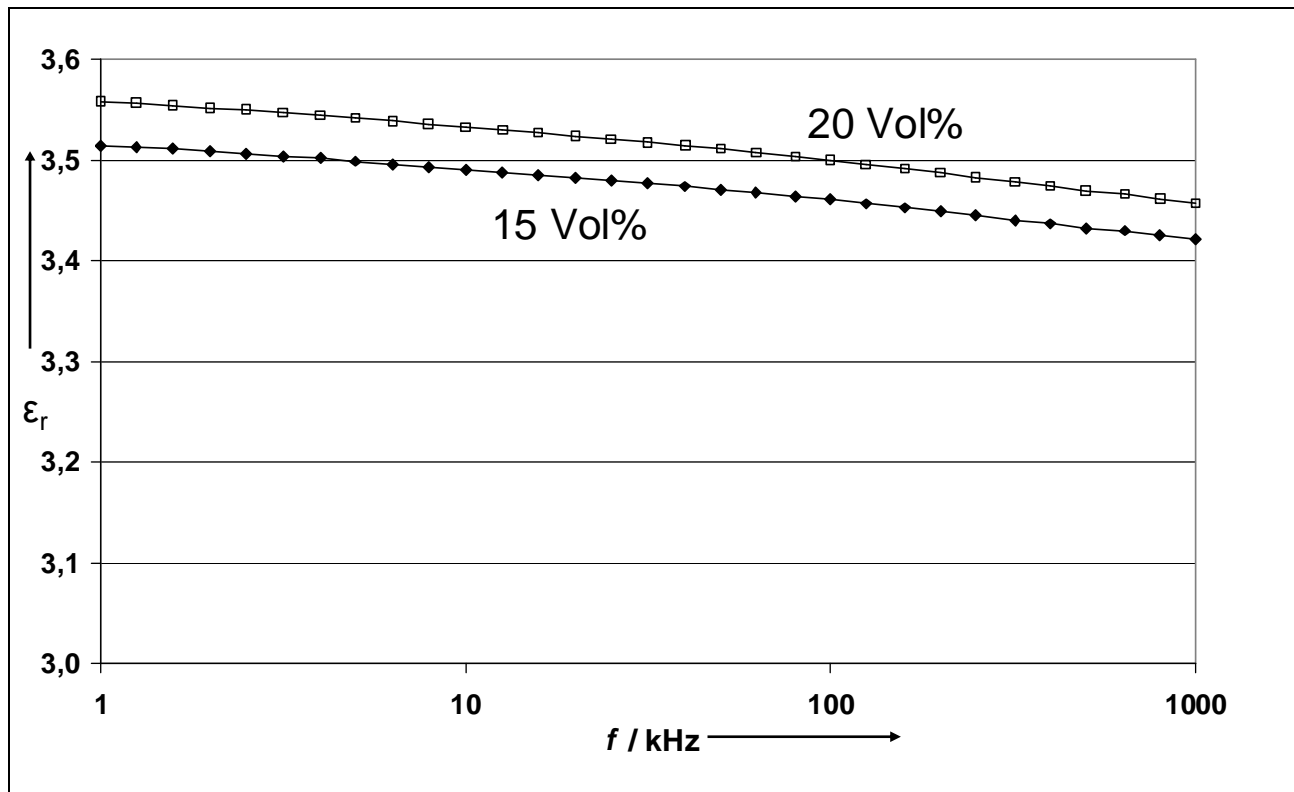


Abbildung 8.5 : Darstellung der Permittivität von Bornitridkompositen mit 15 und 20 Volumenprozent Füllstoff in Abhängigkeit von der Messfrequenz. Durch einen höheren Füllstoffgehalt ergeben sich bei Bornitrid auch höhere Werte der Permittivität, die sich parallel zueinander mit steigender Frequenz leicht verringern.

Mit der Steigerung der Messfrequenz fallen die Messwerte um  $\Delta\epsilon_r=0,1$  ab. Beide Füllgrade zeigen einen parallelen Verlauf. Für 15 Volumenprozent Füllung ergibt sich hier ein Wert von 3,52 für die Permittivität, für die um 5 Prozent höher gefüllte Variante ein Wert von 3.56. Es zeigt sich ein deutlicher, aber nicht großer Unterschied. Die aufgenommenen Kurven verlaufen parallel.

Auch der Verlustfaktor wird durch Partikelfüllungen im sub- $\mu$ -Bereich verändert.

Dabei zeigt sich für die zwei Füllungen ein grundsätzlicher Anstieg der Werte in ebenfalls paralleler Weise.

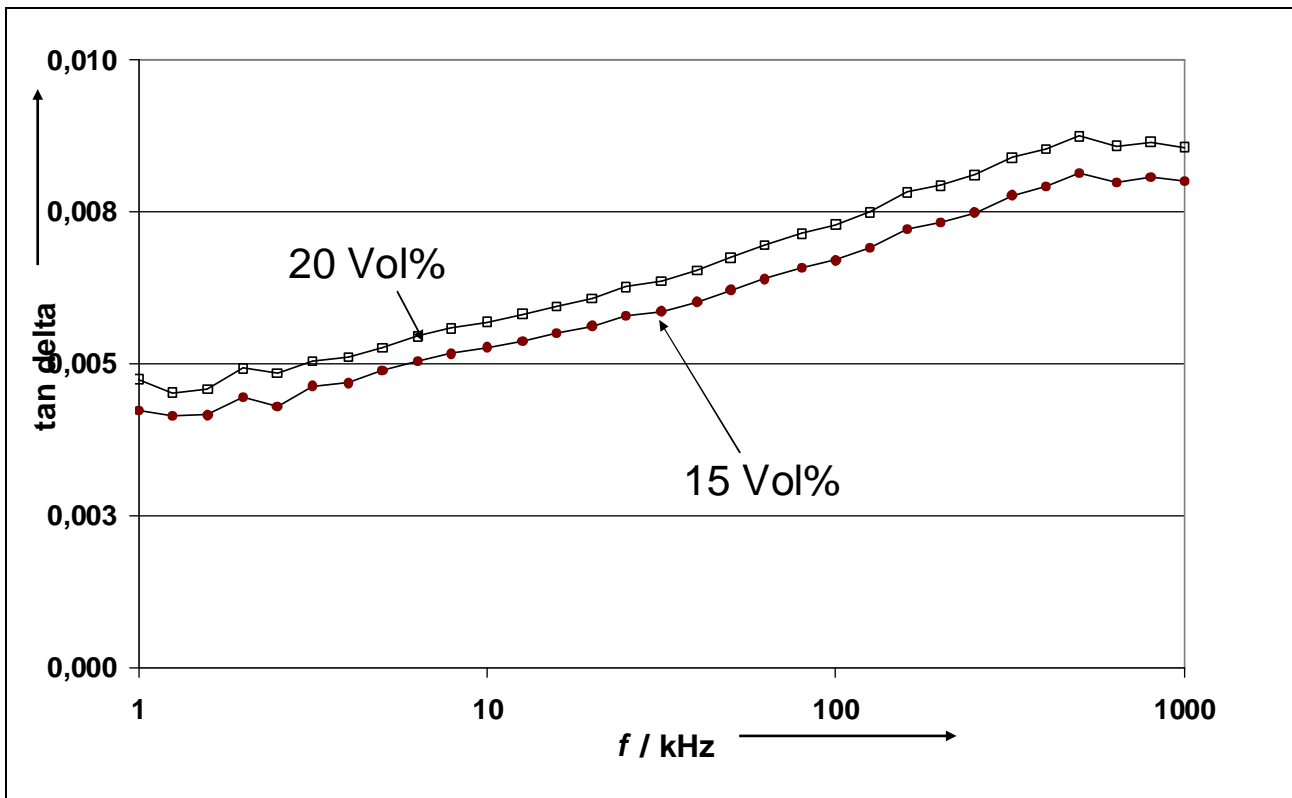


Abbildung 8.6 : Darstellung des Verlustfaktors in Frequenzabhängigkeit. Durch einen höheren Füllstoffgehalt ergeben sich bei Bornitrid auch höhere Werte der im Verlustfaktor, der mit höherer Frequenz steigt.

Anfangswerte sind  $4,16 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $4,58 \cdot 10^{-3}$  für höher gefüllte Proben. Beide Werte steigen auf über  $8 \cdot 10^{-3}$  ab 100 kHz.

### 8.5.2 Nanoaluminiumoxid

Am Beispiel von nanopartikulärem Aluminiumoxid kann aufgezeigt werden, welchen Einfluss die Einarbeitungsmethode auf die dielektrischen Eigenschaften hat. Die Probe CM entspricht der Probe ESC im Diagramm, ist jedoch zusätzlich 1,5 h in der Perlmühle dispergiert worden.

Die Dielektrizitätszahl bleibt für beide Materialien gleich, der Verlustfaktor nimmt jedoch bessere Werte an. Dies liegt in der besseren Verteilung der Partikel, kleineren Agglomeraten und Umhüllung der Partikel begründet. Da das Material während der Behandlung relativ hohen Temperaturen ausgesetzt ist, liegt dessen Viskosität sehr niedrig. Dabei können Luftblasen gut entweichen.

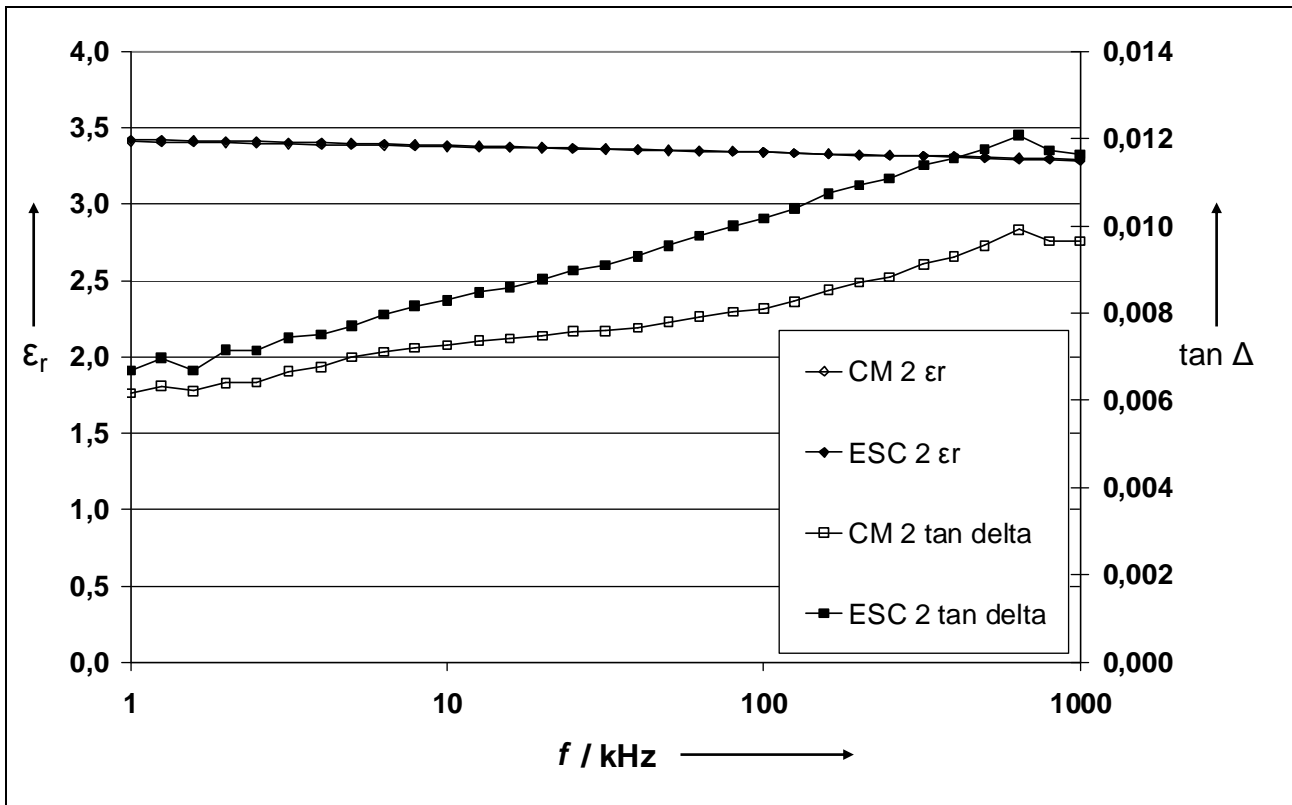


Abbildung 8.7: Die Darstellung von Permittivität und dielektrischem Verlustfaktor einer Basisharzprobe zeigt den Vergleich einer mittels Dissolver und einer mittels Perlmühle behandelten Probe. Die Einarbeitung mittels Perlmühle bewirkt einen verringerten Verlustfaktor.

### 8.5.3 Systeme mit Nano- und Mikrofüllstoffen

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen werden grundsätzlich keine Vergleiche zwischen nanodispersen und Systemen mit Mikrofüllstoffen gezogen.

Um jedoch den Effekt des Übergangs von der Mikro- auf die Nano Dimension einordnen zu können, werden hier am Beispiel von Aluminiumoxidpartikeln die unterschiedlichen Partikelgrößen verglichen.

Aufgrund der Sedimentationsneigung von Mikrofüllstoffen, ist die Herstellung von Proben mit vergleichbaren Volumenfüllgraden für Vergleiche zwischen nanopartikulären und mikropartikulären Systemen mit besonderen Maßnahmen verbunden. Ein solcher Vergleich wurde erstmals bei Hoffmann et al.<sup>[32]</sup> angestellt.

Dabei zeigt die Probe mit Mikropartikel-Füllung einen weitaus geringeren Verlustfaktor, liegt aber in der Permittivität oberhalb der Werte der nanopartikulär gefüllten Probe.

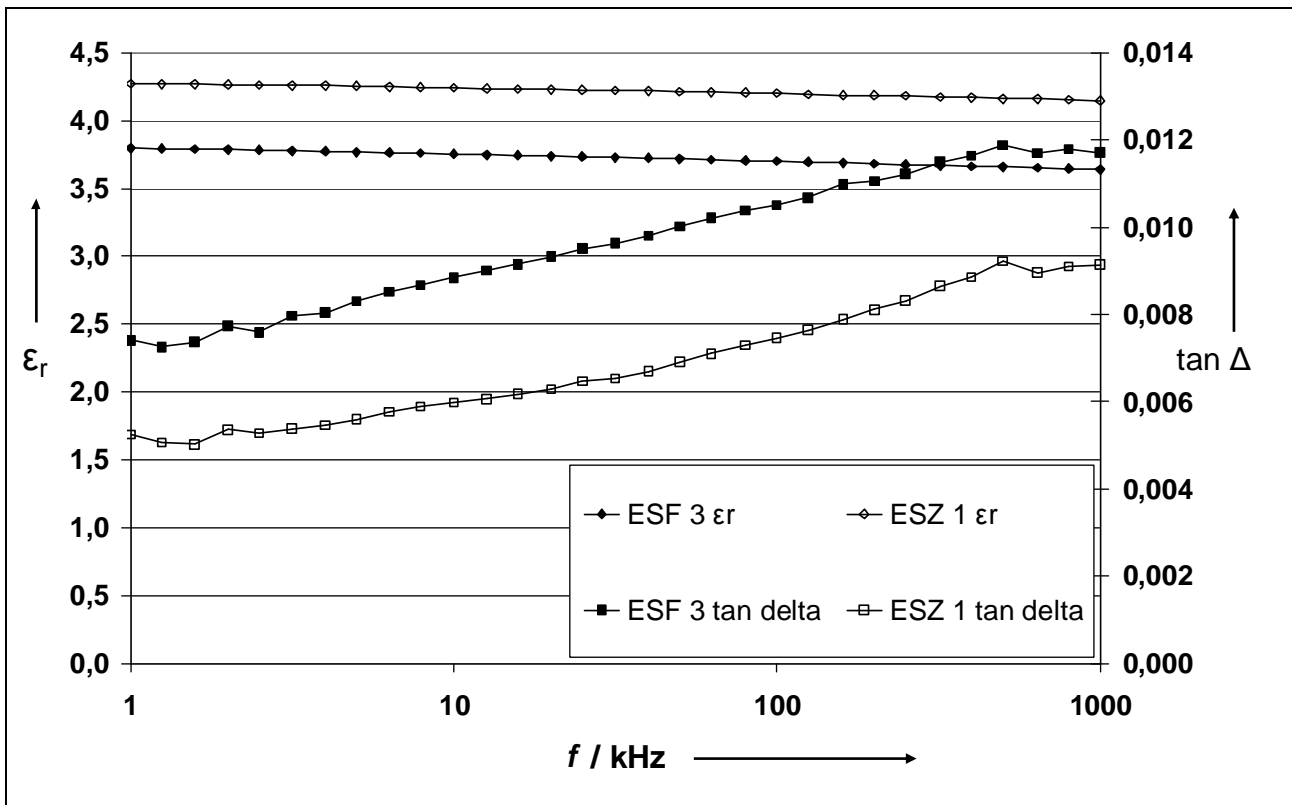


Abbildung 8.7 : Vergleich der maximalen Einarbeitungskonzentration an Aluminiumoxid-Nanopartikeln (ESF, 15 Vol%) mit der minimalen Konzentration an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mikropartikeln (ESZ, 40%).

#### 8.5.4 Füllstoffkonzentrationen

Titandioxid lässt sich sehr einfach in eine Epoxidharzmatrix eindispersieren. So besteht die Möglichkeit eine Konzentrationsabhängigkeit für den Verlustfaktor und die Dielektrizitätszahl in Reihenmessungen zu bestimmen. Durch die hohe Dielektrizitätszahl des Füllstoffes treten mit veränderten Konzentrationen entsprechend deutlich die Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften des Gesamtsystems zu Tage.

Dabei entsprechen 5 Volumenprozent an Füllstoff einer Veränderung der Dielektrizitätszahl um den Betrag eins. Dieser Betrag verringert sich etwas im Bereich hoher Frequenzen. Die Kurven verlaufen annähernd parallel.

Da reines Titandioxid recht hohe Permittivität besitzt, wird hier der Effekt durch die Füllung sehr deutlich.

Etwas anders verhält sich der Verlustfaktor, der bei niedrigen Frequenzen sehr indifferente Werte zeigt. Erst bei höheren Frequenzen zeigt sich eine klare Abstufung der verschiedenen Füllgrade.

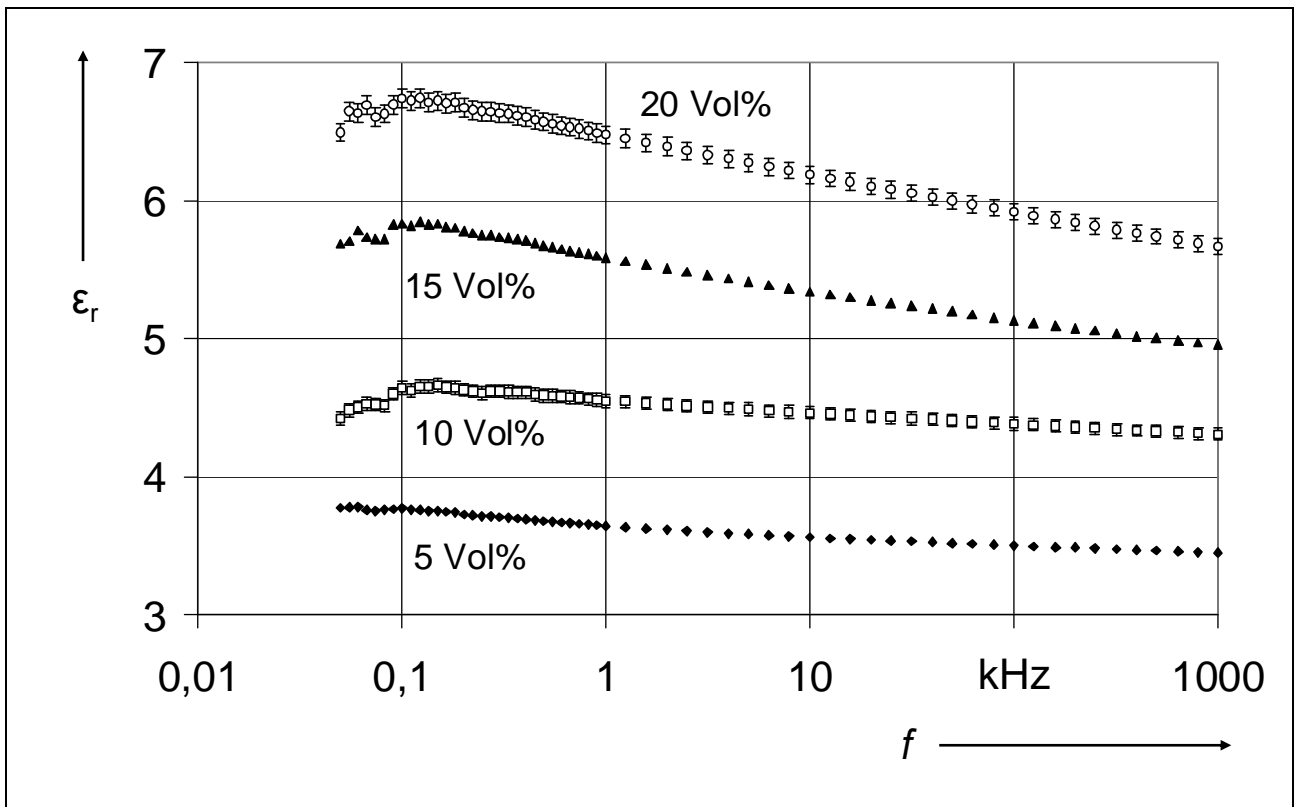


Abbildung 8.7 : Vergleich der Permittivitäten von mit 5 bis 20 Volumenprozent Titandioxid  $\text{TiO}_2$  gefüllten Proben.

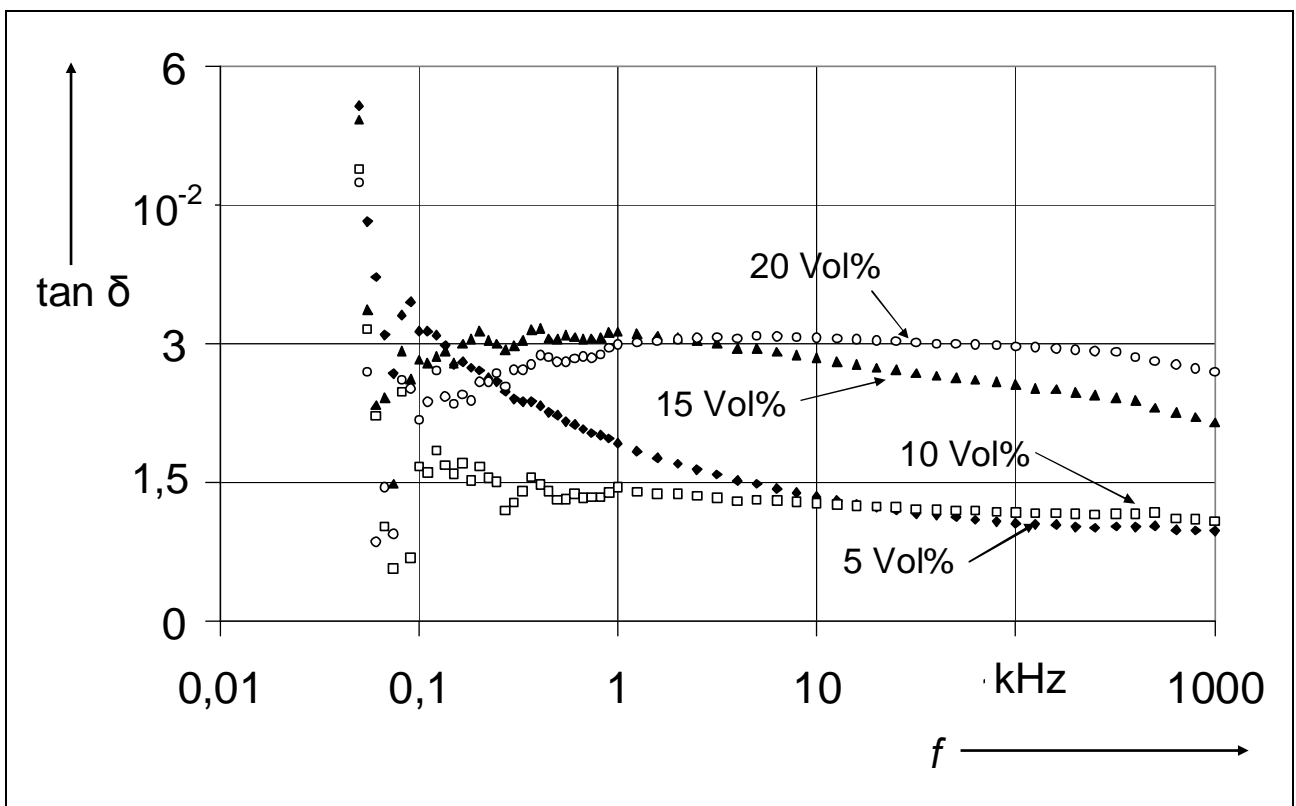


Abbildung 8.7 : Vergleich des Verlustfaktors von mit 5 bis 20 Volumenprozent Titandioxid  $\text{TiO}_2$  gefüllten Proben.

Wie beim Vergleich der Dielektrizitätszahl, nimmt auch der Verlustfaktor höhere Werte mit höherem Füllgrad an, zeigt sich aber bei niedrigen Frequenzen nicht eindeutig. Eine Erhöhung des Verlustfaktors bei höherer Frequenz tritt bei diesem Material nicht ein. Der Sprung den der Verlustfaktor zwischen 10 und 15% macht, kann auf eine schlechtere Einarbeitungsqualität durch die höhere Viskosität hindeuten.

## **9 Prüfgeräte und Anlagen zur elektrischen Alterung**

### **9.1 Transformatoren zur elektrischen Alterung von Probekörpern**

Für elektrische Langzeitversuche stehen zwei 30 kV Transformatoren mit einer Leistung von 1000 VA, sowie ein 15 kV Transformator mit 500 VA zur Verfügung. Hersteller ist die Firma Mess- und Prüfsysteme GmbH (MPS) die sie unter der Bezeichnung Wechselspannungsprüfplatz WPP 15, beziehungsweise WPP 30, vertreibt. Die Trafos sind dabei inklusive der Bedieneinheiten in entsprechend gegen Zugriff gesicherte Gehäuse eingebaut, die ein Prüfvolumen von über 40 dm<sup>3</sup> aufweisen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, mehrere Prüfkörper parallel zu schalten und gleichzeitig einer elektrischen Alterung auszusetzen. Bei diesem Prüfschrantyp liegt die gesamte Gehäuseinnenseite durch die metallene Ausführung auf Nullpotential. Die Frequenz der Prüfspannung beträgt 50 Hz.

Alle drei Anlagen sind mit jeweils einem Lüfter mit einer Leistung von 24 m<sup>3</sup>/h und teilweise mit Innenraumbeleuchtung ausgestattet.

Bei den Angaben zur Spannung in dieser Arbeit handelt es sich, soweit nicht anders vermerkt, immer um  $\hat{U}/\sqrt{2}$ .

### **9.2 Teilentladungsmessungen**

Zur Messung von Teilentladungen steht ein Teilentladungsprüfplatz TPP 15 der Fa. Mess- und Prüfsysteme GmbH (MPS) zur Verfügung. Dabei handelt es sich um ein schmalbandiges Messsystem. Dieses wird in der Regel mit einer Messfrequenz von 1 MHz betrieben. Die maximale Betriebsspannung beträgt 15 kV, die maximale Leistung 500 VA. Das Teilentladungsmessgerät ist mit einer modifizierten Software versehen, die es ermöglicht Teilentladungsmessungen bis zu einem maximalen Pegel von 10<sup>5</sup> pC durchzuführen. Zusätzlich kann der zeitliche Ablauf von maximalen 32000 Sekunden auf 32000 Stunden umgestellt werden, was einer Prüfdauer von 22 Tagen entspricht. Während der Prüfung werden der Spannungsverlauf und die Teilentladungen in einem Diagramm erfasst. Zusätzlich zur üblichen Darstellung der Phasenlage der Teilentladungen kann online in definierbaren Zeitabständen ein 3D-Phasenwinkelhistogramm aufgezeichnet werden.



Die Programmierung mehrerer Prozessabfolgen mit definierten Spannungsrampen ist genauso möglich wie ein manuelles Regeln der Spannung mit gleichzeitiger Messdatenaufzeichnung.

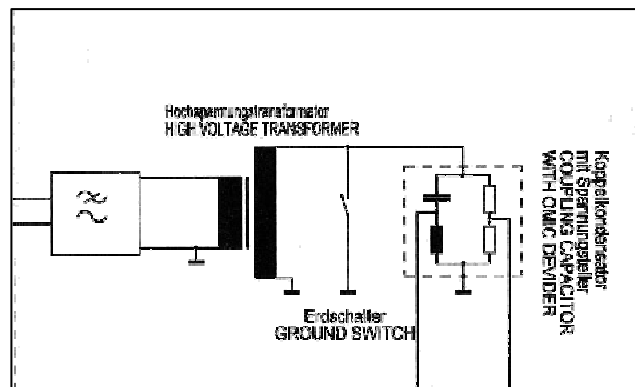


Abbildung 9.1 : Schaltungsprinzip einer Probe in der Teilentladungsprüfung.

Die direkte Messung innerer Teilentladungen ist in der Praxis nicht möglich, da der Ort der Teilentladungen im Falle einer Fehlstelle oder eines Lunkers nicht direkt an die Elektroden angeschlossen ist.

## 10 Testanordnungen

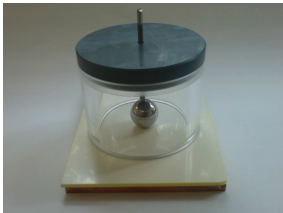
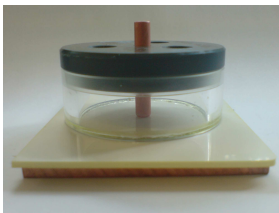
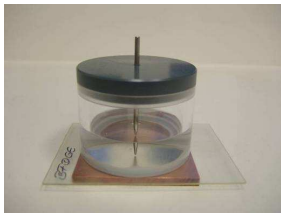
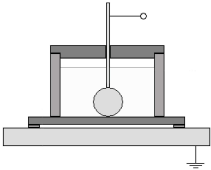
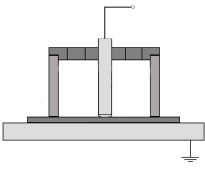
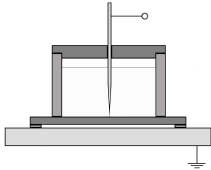
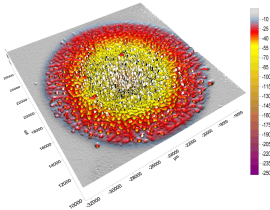
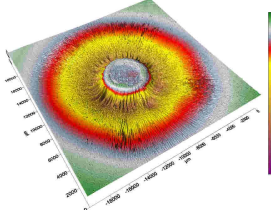
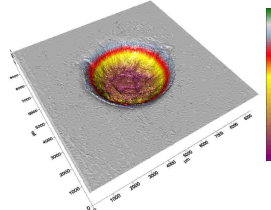
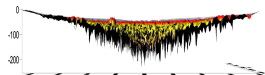
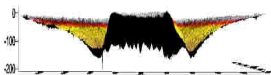
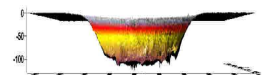
Die Prüfung nur einzelner Probekörper reicht in der Regel nicht aus, um eindeutige Aussagen über die elektrische Festigkeit eines Materials zu machen. Dies vor allem, da die Schädigungsmechanismen auch bei sorgfältigem Aufbau und absolut gleicher Behandlung der Proben im Aufbau und Herstellung eine statistische Breite bezüglich dem Fortschritt der Schädigung aufweisen. Zur gewissenhaften Vorauswahl werden folglich Prüfanordnungen benötigt, die einen einfachen Aufbau haben und eine hohe Anzahl an Prüfungen ermöglichen.

Die nachfolgend beschriebenen Testanordnungen beruhen alle auf der Verwendung eines plattenförmigen planparallelen Prüfkörpers. Dies bietet die Möglichkeit vor den zerstörenden Dauerprüfungen zur Teilentladungs- oder Durchschlagsfestigkeit, andere Tests bezüglich wichtiger elektrischer Isolierstoffkennwerte durchzuführen, wie die Ermittlung der Permittivität  $\epsilon_r$ , dielektrischer Verlustfaktor  $\tan \delta$  oder andere physikalische Eigenschaften, wie die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ . Darüber hinaus ermöglichen Aufbauten dieser Art, die elektrische Erosionsbeständigkeit und Teilentladungsbeständigkeit bis hin zum Durchschlag eines beliebigen elektrisch isolierenden Materials anhand eines relativ einfachen Probekörpers in verschiedenen Geometrien von elektrischen Feldern zu charakterisieren.

### 10.1 Testanordnungen im Überblick

In der nachfolgenden Tabelle sind die in den vorangegangenen Abschnitten besprochenen Anordnungen noch einmal zusammengefasst. Die Wahl der verschiedenen geometrischen Anordnungen ermöglicht die Untersuchung verschiedener kritischer Situationen des elektrischen Feldes, die in der Auslegung elektrotechnischer Anlagen unvermeidbar auftreten. Damit kann das Alterungsverhalten eines Materials nicht nur in Abhängigkeit der Materialkennwerte (Füllgrad, Aushärtung, ...), Belastungszeit und der Spannung bewertet werden, sondern auch unter verschiedenen geometrischen Anordnungen. Diese werden in den darauffolgenden Kapiteln noch einmal eingehend simulatorisch beschrieben.

Tabelle 10.1 : Vergleich der verschiedenen Testanordnungen, die eine Charakterisierung der Oberflächendegradation unter unterschiedlicher Feldgeometrie ermöglicht.

	KIS	IEC 343	NIS
Abbildung			
Aufbauskizze			
Elektrode	Kugel	Zylinder	Nadel
Elektrodenmaterial	Edelstahl	Kupfer	Edelstahl
Durchmesser /mm	15	6 (Radius 1mm)	0,5
Teilentladungen	innen	außen	innen
Erosion	Unterseite	Oberseite	Unterseite
Typisches SchädigungsAbbildung			
Querschnitt der Oberflächenerosion			
Feldverteilung	homogen	mittel	inhomogen
Schwaigerfaktor $\eta$	0,90	0,63	0,28
Testspannungen /kV	15,00 19,50	13,00	13,00
Elektrisches Feld / kV/mm	11,70 15,23	6,50	7,30
Konstruktive Pendants in realen Isolierungen	Isoliertes Kabel  Leiter in Generatoren und Motoren	Nutausgang von Generatoren und Motoren  Kabelendverschlüsse  Stützer in HGÜ-Konstruktionen	Lunker  Einschlüsse  Metallspäne

## 10.2 Gleitanordnung (IEC 343<sup>[36]</sup>)

Zum Test der elektrischen Erosionsbeständigkeit eines Isoliermaterials schlägt die Norm eine so genannte Gleitanordnung vor. Eine zylinderförmige Kupferelektrode (Werkstoffbezeichnung Cu-ETP, Werkstoffnummer CW004A) mit einem Durchmesser von 6 mm wird um den Querschnitt umlaufend mit einem definierten Radius von einem Millimeter versehen. Die Elektrode wird senkrecht auf den zu prüfenden Körper aufgesetzt, bei dem es sich um eine Platte von definierter Dicke handelt. Diese liegt wiederum auf einer kupfernen flachen Gegenelektrode auf. Dabei muss die zu prüfende Platte ausreichende geometrische Abmessungen haben, damit über die Testdauer hinweg keine Überschläge von der Zylinderelektrode zum Erdpotential auftreten können.

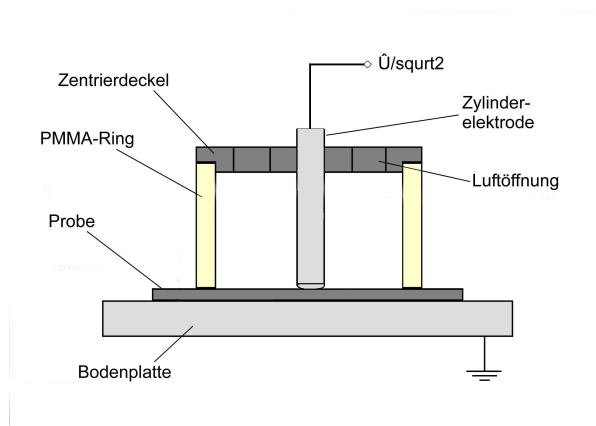
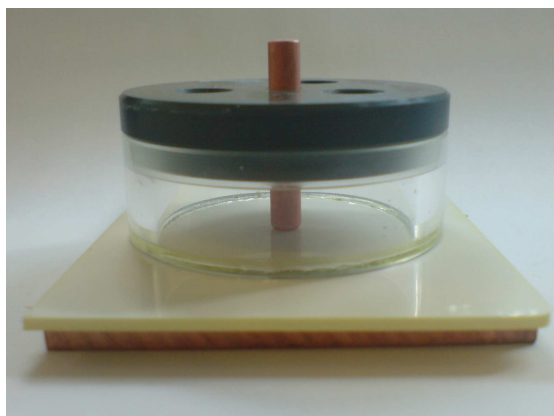


Abbildung 10.1 : Foto einer Gleitanordnung in Anlehnung an IEC 343 (r.) und Aufbauskitze (l.).

Um die gleichzeitige Prüfung mehrerer Probekörper zu ermöglichen, wird die genormte Anordnung ein wenig angepasst. Die zu prüfenden Platten haben Abmessungen von 75 x 75 mm<sup>2</sup>. Mit Hilfe von Powersil® 567, einem flüssigen kalthärtenden Silikonkautschuk zum Einsatz für Isolierungen im Hoch- und Mittelspannungsbereich, wird ein Ring aus Polymethylmethacrylat (PMMA) auf die zu prüfende Platte aufgeklebt. Dies ermöglicht den gleichzeitigen Test mehrerer Prüfkörper, die in der Prüfanlage parallel geschaltet und in unmittelbarer Nachbarschaft nebeneinander in einem Prüfschrank aufgebaut werden können. Die Anordnung wird mit einem Deckel aus Polyvinylchlorid (PVC) abgedeckt, dessen zentriert eingebrachte Bohrung mit einem Durchmesser von 6 mm das sichere und gerade Aufsetzen der Prüfelektrode auf den Prüfling gewährleistet. Weitere großflächige Bohrungen im Deckel ermöglichen den Gasaustausch mit der Umgebung und somit

die Abfuhr der sich unter Teilentladungen bildenden gasförmigen Zersetzungsprodukte, beispielsweise von Ozon ( $O_3$ ) und Stickstoffoxiden ( $NO_x$ ).

Diese Oberflächenentladungen entstehen infolge der Zwickel-Anordnung. Sie sorgen für eine radiale Erosion der Probe um die Stabelektrode.

Für diesen Aufbau erweist sich eine Wechselspannung von  $\hat{U}/\sqrt{2} = 13 \text{ kV}$  als gut praktikabel. Eine Variation der elektrischen Feldstärke  $E_D$  wird durch Einsatz zweier verschiedener Probekörperdicken von einem und zwei Millimetern erreicht. Damit ergeben sich also zwei Messreihen mit elektrischen Feldern von  $13 \text{ kV/mm}$  und  $6,5 \text{ kV/mm}$ .

Durch den Vergleich der Erosionserscheinungen verschiedener Proben wird auf die elektrische Erosionsbeständigkeit der Materialien geschlossen. Entscheidend für die Erosion der Isolierstoffoberfläche ist die tangentielle Feldstärke an der Oberfläche, auf der die Entladungen wirken. Die Gültigkeit der Messung besteht also nur für Untersuchungen an gleichen Elektrodenabständen, also für Proben mit identischer Höhe.

Der Feldeinfluss durch die unterschiedliche Permittivität verschiedener Komposite geht integral in die Versuchsauswertung ein. Je höher die Permittivität eines Prüflings ist, desto höher sind die tangentialen Feldstärken an der Oberfläche. Bei hohen Differenzen der Permittivität verschiedener Materialien werden die Proben unterschiedlichen Belastungen ausgesetzt. Dies muss für vergleichende Aussagen über die Teilentladungs-Beständigkeit verschiedener Proben berücksichtigt werden und in deren Bewertung mit einfließen.

Obwohl die Gleitanordnung eine allgemein bekannte und häufig verwendete Methode zur Klassifizierung von Isoliermaterialien darstellt, hat sie einige Nachteile, welche die Bewertung der erhaltenen Ergebnisse erschweren. So stellen sich nach einiger Zeit der Alterung im Erosionsgebiet lokale Vertiefungen ein, die den Beginn eines „Electrical Treeing“ darstellen. Diese können an einem oder mehreren Punkten gleichzeitig auftreten. Die weitere Degradation des Prüfmaterials wird dann bevorzugt in diesen Vertiefungen stattfinden, da diese elektrische Feldspitzen darstellen. Hier verändert sich also der Schädigungsmechanismus.

Die Oberflächenanalyse des ringförmigen Erosionsgebietes ist hierbei nicht einfach zu betreiben, wenn genau der vertiefte erodierte Bereich betrachtet werden soll.

Die Gleitanordnung stellt als Versuchsanordnung ganz bestimmte geometrische Merkmale elektrotechnischer Konstruktionen dar. Sie hat zum Beispiel ein reales geometrisches Pendant am Nutaustritt der Leiter aus dem Stator eines Generators oder bei Kabelenden mit freigelegter Leiterisolierung.

### 10.3 Quasi-homogenes Feld (KIS-Anordnung)

#### Kugel-Inertöl-Spalt-Anordnung (KIS)

Die Herstellung von Probekörpern für ein nahezu homogenes elektrisches Prüffeld mit verschiedenen Materialien, welche unterschiedliche Eigenschaften in Bezug auf Reaktionsschwund, Delamination und innere Spannungen aufweisen ist bisweilen schwer, besonders im Vergleich mit ungefüllten Proben. Bisher müssen zwei Kugelelektroden genauestens zentriert und in definiertem Abstand in dem zu prüfenden Reaktionsharz eingegossen werden. Anschließend wird eine bezüglich Geometrie und Ort genau definierte Fehlstelle eingebracht, um innere Teilentladungen erzeugen zu können. Abgesehen vom Aufwand solche Probekörper herzustellen, besteht die Gefahr der Ablösung und Spaltbildung zwischen Elektroden und ausgehärtetem Harz und die unbeabsichtigte Erzeugung von Spannungsgradienten, die zudem bei verschiedenen Füllstoffkonzentrationen noch unterschiedlich sein können. Dabei ist eine Qualitätskontrolle allein durch Sichtprüfung nicht zuverlässig oder unmöglich, wenn es sich um gefüllte Harzmatrizes handelt.

Darüber hinaus handelt es sich immer um einzelne Prüflinge. Eine statistische Aussage über die Tendenz verschiedener charakteristischer Werte ist damit nicht möglich.

Eine neue Methode zur Prüfung der Erosionsbeständigkeit von Kunststoffmaterialien stellt die Kugel-Inertöl-Spalt-Anordnung dar.

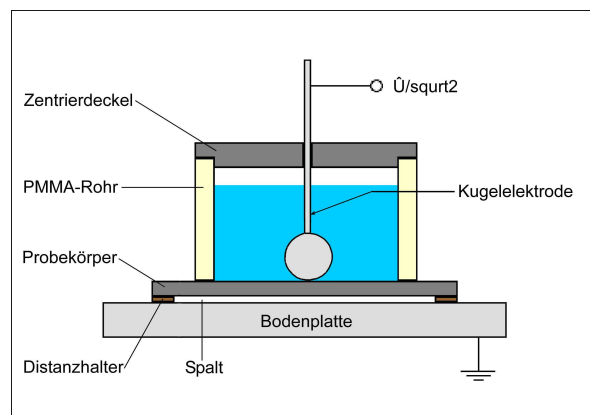
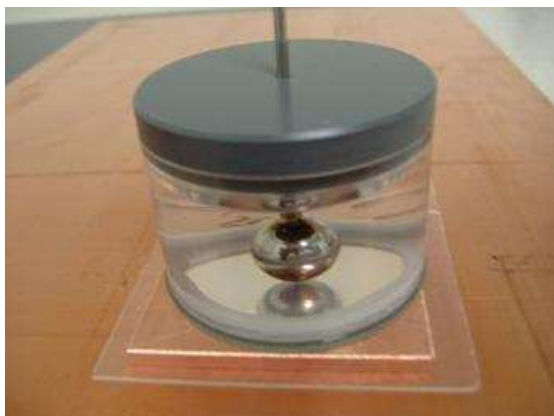


Abbildung 10.2 : Mit Inertöl gefüllte Kugel-Spalt Anordnung (l.) und Querschnittzeichnung der Anordnung (r.). Die Ölfüllung ist hier in hellblauer Farbe angedeutet.

Hier wird ein Ring aus Polymethylmethacrylat mit Powersil® 567 auf einen plattenförmigen Prüfkörper aufgeklebt. Der Deckel aus PVC enthält eine Durchführung zur Kontaktierung und

Zentrierung der kugelförmigen Prüfelektrode aus Wälzlagerstahl ( $\varnothing$  15 mm) in der Mitte des Ringes. Die Anordnung wird mit einem perflourierten Inertöl Fluorinert™ FC®40 (C5-C18) so gefüllt, dass die Kugelelektrode zu mindestens 5 mm überdeckt ist. Die Platte wird durch einen Abstandshalter 280  $\mu$ m oberhalb der Gegenelektrode (Platte aus Cu-ETP) gehalten. In diesem definierten Spalt werden die Teilentladungen gezündet, die ihre zerstörende Wirkung auf der Gegenseite zur Kugelelektrode zeigen.

Exakt betrachtet handelt es sich hierbei nicht um innere Teilentladungen, da in dieser Anordnung anders als in einer Fehlstelle ein Gasaustausch erfolgen kann und es sich somit nicht um ein geschlossenes System im Sinn der chemisch-physikalischen Definition handelt. Aufgrund der geringen Auslöseenergie liefert das Kupfer aus dem Elektronengas zudem leicht Primärelektronen zur Zündung von Teilentladungen in den Spalt, im Gegensatz zu einer inneren Fehlstelle im Kunststoffvolumen.

Der Vorteil dieser Anordnung besteht in der Möglichkeit, viele Prüfkörper mit verhältnismäßig geringem Aufwand fertig stellen zu können. Zudem lassen sich Probekörper dieser Art leichter einer Oberflächenanalyse unterziehen, als etwa diejenigen, die durch die IEC 343 Anordnung gealtert werden.

Die Geometrie des elektrischen Feldes dieser Anordnung kommt in der Praxis derjenigen eines Kabels oder auch einem Leiterstab in der Nut eines Blechpaketes im Generator nahe.

## 10.4 Inhomogenes Feld (NIS-Anordnung)

Zur Prüfung der Materialien im inhomogenen Feld wird eine Anordnung analog der unter Kap. 10.3 beschriebenen verwendet. Lediglich die Kugelelektrode wird hier durch eine Nadelelektrode ersetzt.

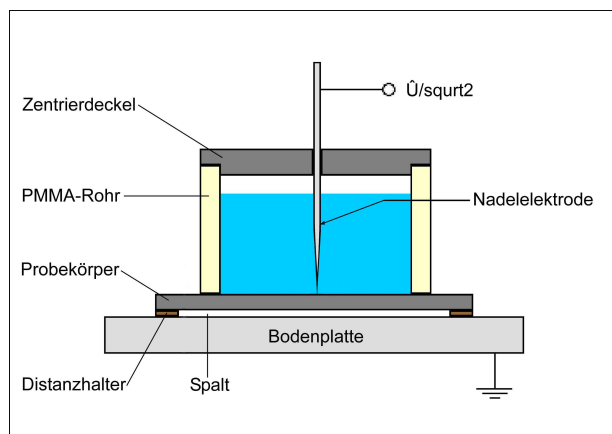
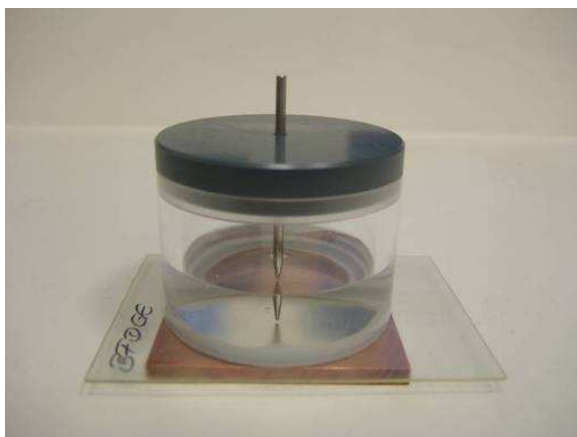


Abbildung 10.3 : Nadel-Spalt Anordnung mit Probekörper (l.) und Querschnittbild durch den Aufbau (r.).

Die Nadel hat eine gerundete Spitze von 500  $\mu\text{m}$  Durchmesser, die in eine konische Form mit einer Steigung von  $10^\circ$  übergeht, bis der Nadeldurchmesser von 2,8 mm erreicht ist. Auch in diesem Aufbau werden die Teilentladungen in einem Spalt mit 280  $\mu\text{m}$  gezündet und degradieren das Material vom Spalt aus in Richtung der Nadelelektrode.



# 11 Elektrische Feldsimulation

Zum besseren Verständnis der Schädigungsmuster ist es sinnvoll, die Geometrie des elektrischen Feldes der verschiedenen Anordnungen mit Hilfe eines Simulationsprogramms darzustellen. Während der Schwaigerfaktor lediglich als eine Orientierungshilfe dienen kann, die keine exakte Aussage über den Ort der Feldüberhöhung liefert, lässt sich mit Hilfe der Simulation das elektrische Feld in 2D-Form ortsabhängig darstellen. Die Simulation zeigt dabei einen Schnitt durch den Probenaufbau, ausgehend von der Mittellinie der Elektrode. Durch die Rotationssymmetrie ist die Situation des elektrischen Feldes in die reale 3D-Geometrie übertragbar. Für die Simulationen wird jeweils die an allen drei Aufbauten erprobte Spannung von 13 kV berechnet.

Die verwendete Software trägt die Bezeichnung Comsol 3.3. Sie wird im Simulationsmodus AC/DC-Modul – quasi statics electric – in plane currents – time harmonic analysis – Iso-E-Linien eingesetzt.

Bei der Simulation von elektrischen Feldbelastungen muss immer berücksichtigt werden, dass ein stationärer Zustand errechnet wird also eine Momentaufnahme im Degradationsfortschritt. Das elektrische Feld unterliegt durch Erosion und Kraterbildung einer zeitlichen Veränderung, die wiederum je nach Form die Materialzersetzung beschleunigen kann.

## 11.1 Quasi-homogenes Feld (KIS-Anordnung)

Die Simulation des Elektrischen Feldes der KIS-Anordnung zeigt die höchste Feldstärke im Luftspalt, direkt unterhalb der Mittelachse der Kugel. Hier zünden die Teilentladungen und schädigen das Material in Richtung der Kugel. Durch die Verwendung des Inertöls werden Teilentladungen bis zu einer Spannung von 20 kV unterdrückt. Darüber zünden auch Teilentladungen im Öl direkt im Zwickelbereich, wo in den Abbildungen der Simulation durch Grün und Gelb ein weiteres Gebiet des verstärkten Feldes angezeigt wird. Dieses etwas stärkere Feld setzt sich über die gesamte Kugeloberfläche und den Kontaktdraht fort, wo die Gefahr der Bildung von oberflächlichen Formalladungen bei höheren angelegten Spannungen besteht. Betrachtet man die Anordnung als eingegossene Kugel deren Umgebung aus einer Reaktionsharzmatrix besteht und in welcher der Spalt eine unbekannte Anzahl innerer Fehlstellen darstellt, so lässt sich nach Formel (2) ein Schwaigerfaktor von  $\eta = 0,9$  abschätzen.

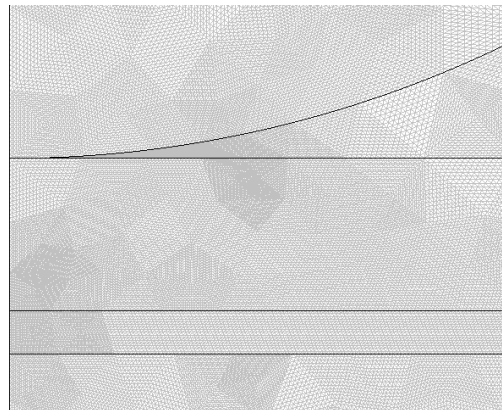
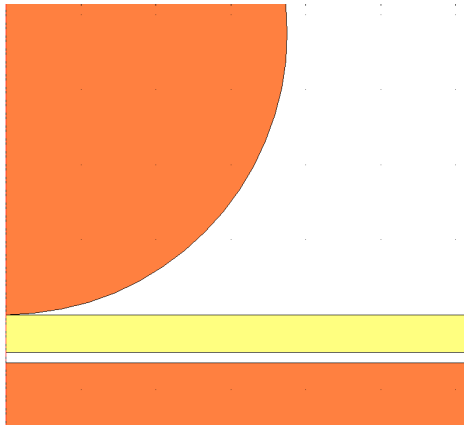
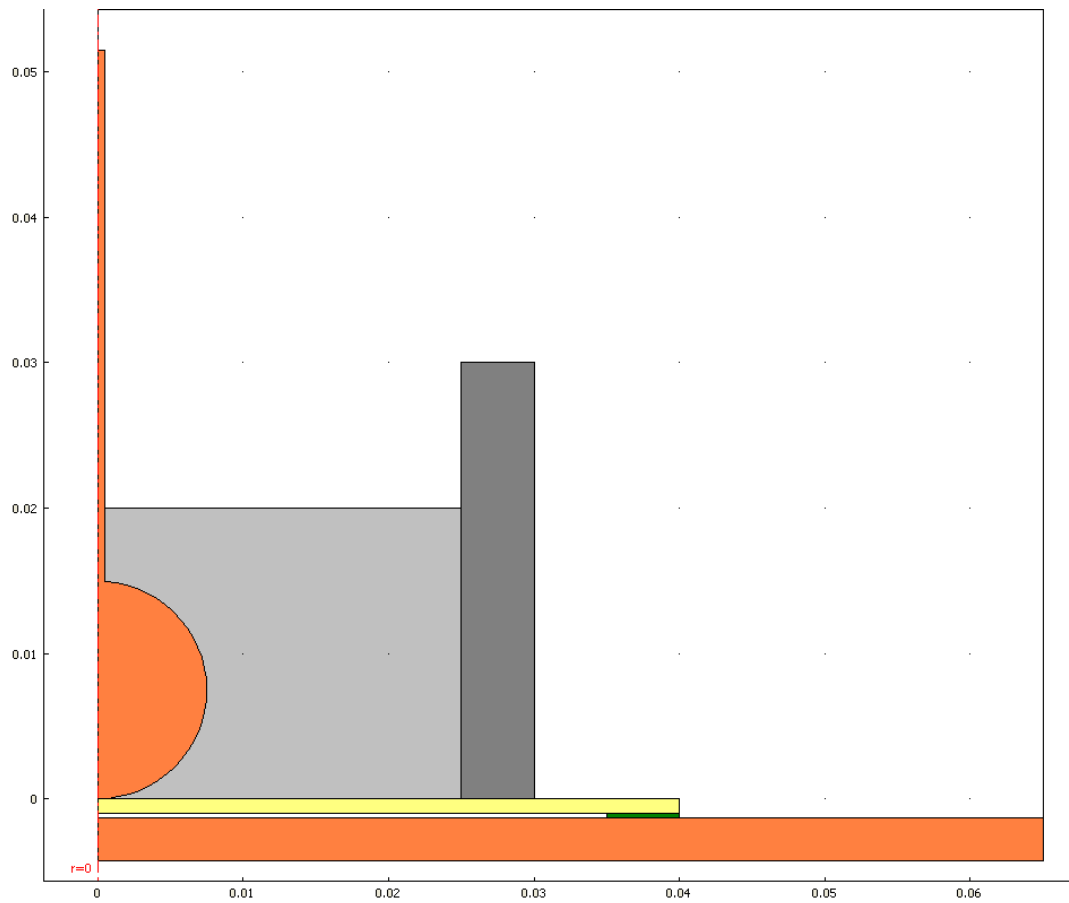


Abbildung 11.1 : Geometrie des Gesamtaufbaus der Kugel-Inertöl-Spalt-Anordnung (o.), der Spalt im Zwickelbereich (u.l.) und Netzwerk zur Berechnung der finiten Elemente mit kleinster Maschenweite im Zwickel (u.r.).

Die folgenden Abbildungen zeigen durch ihren von blau nach rot gehenden Farbverlauf die Punkte der Feldüberhöhung in der Anordnung. Diese treten mit besonderer Intensität im Bereich des Zwickels auf, der sich zwischen der aufliegenden Kugel und der Probe befindet, und unterhalb der Kugel im Spalt auf. Dabei ist bemerkenswert, dass sich die größte Feldüberhöhung in dieser quasi-homogenen Feldanordnung im Spalt und nicht im Zwickel ausbildet.

In weiteren Abbildungen auf den folgenden Seiten wird der Verlauf der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche der Probe dargestellt, an der die Kugelelektrode den Probekörper berührt.

Im Vergleich dazu ist der Verlauf unterhalb der Probenplatte an der Grenzfläche zum Spalt abgetragen. Dabei ist die Skaleneinteilung der Ordinate zu beachten. Die Feldstärke im Spalt übersteigt diejenige im Kugelzwickel um den Faktor zwei.

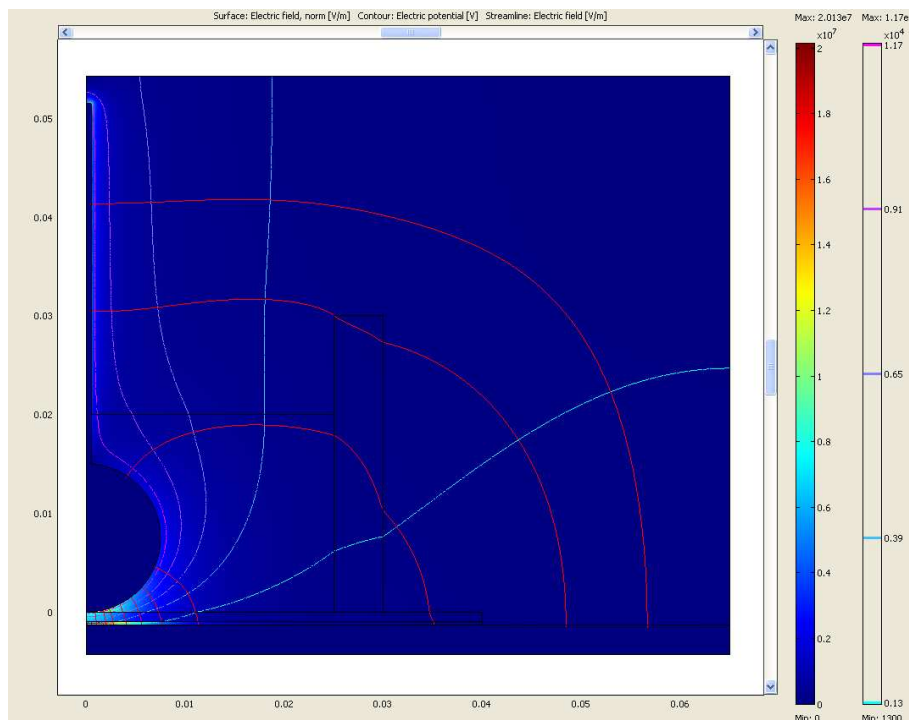


Abbildung 11.2 : Aufbau der Kugel-Inertöl-Spalt-Anordnung in der Simulation. Die größte Verstärkung des elektrischen Feldes tritt in dieser Anordnung unterhalb der Kugel im Spalt auf. Durch den umgebenden PMMA-Ring wird das elektrische Feld gebrochen.

Im Bereich dicht an der Mittellinie ist die Veränderung des elektrischen Potentials gering und es kann von einem homogenen elektrischen Feld ausgegangen werden. In größerer Entfernung verringert sich der Betrag des elektrischen Feldes exponentiell.

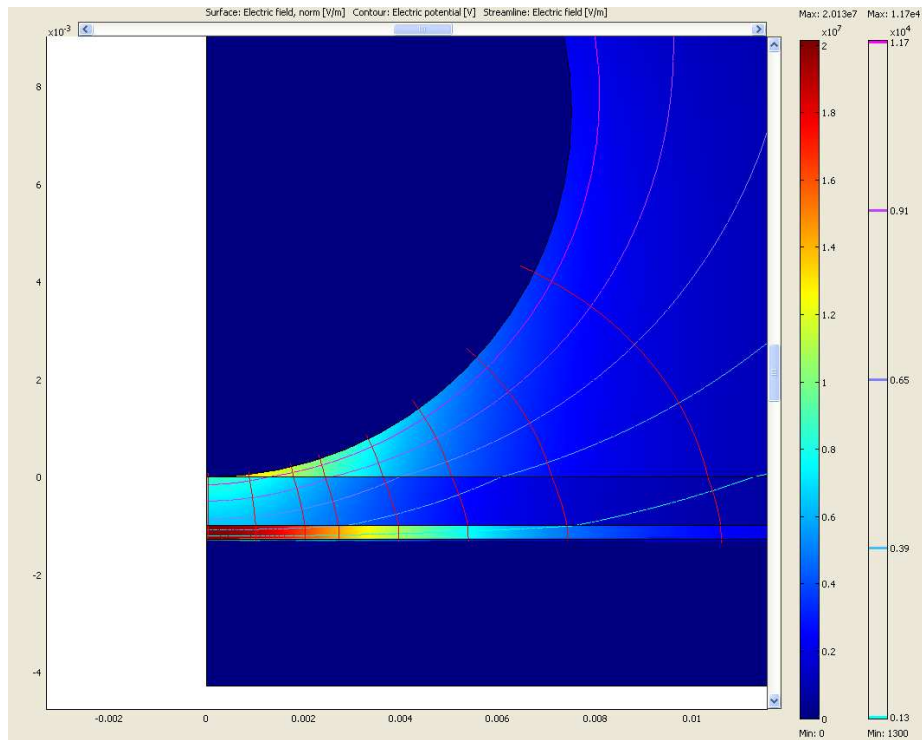


Abbildung 11.3 : Bei der KIS-Anordnung kommt es innerhalb des Spalts direkt unter der Kugel zu einer starken Feldüberhöhung. Hier können die Teilentladungen zünden.

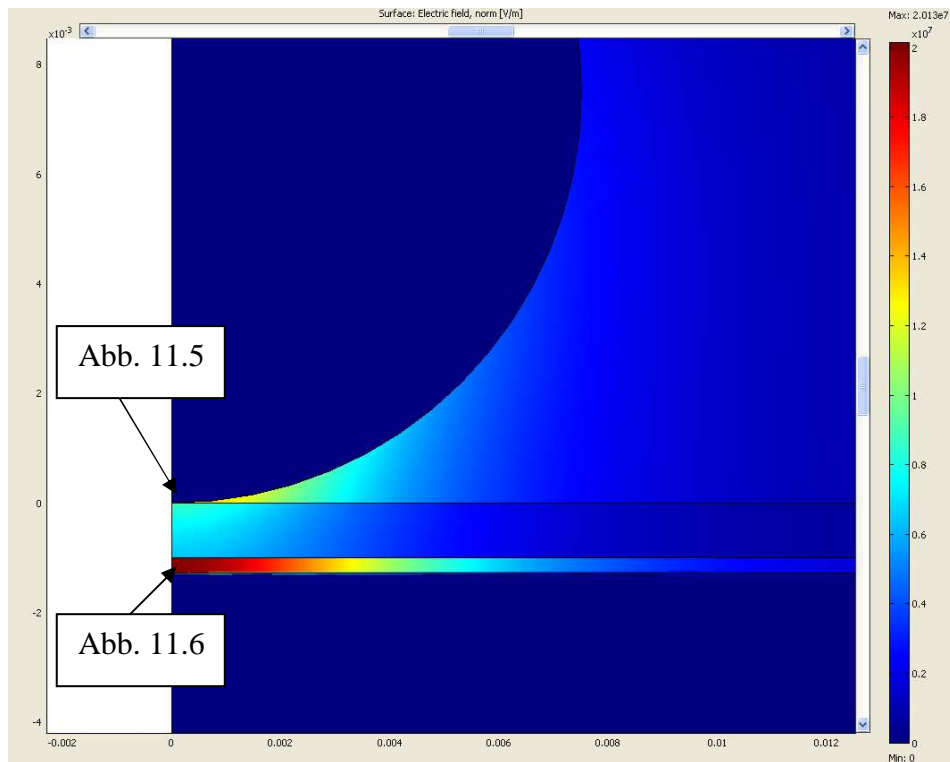


Abbildung 11.4 : Die Abbildung ohne Feldlinien verdeutlicht durch den Farbverlauf die Punkte an denen eine deutliche elektrische Feldüberhöhung eintritt.

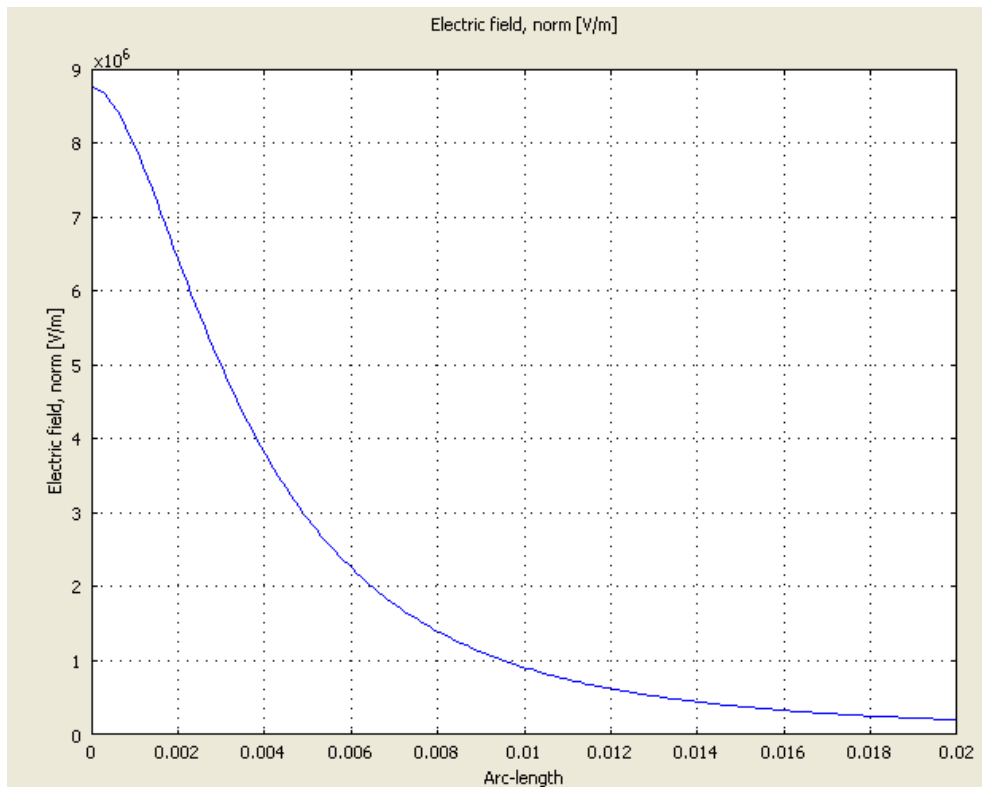


Abbildung 11.5 : Verlauf der elektrischen Feldstärke an der Grenzfläche des Probekörpers zur Kugelelektrode, ausgehend von deren Mittellinie.

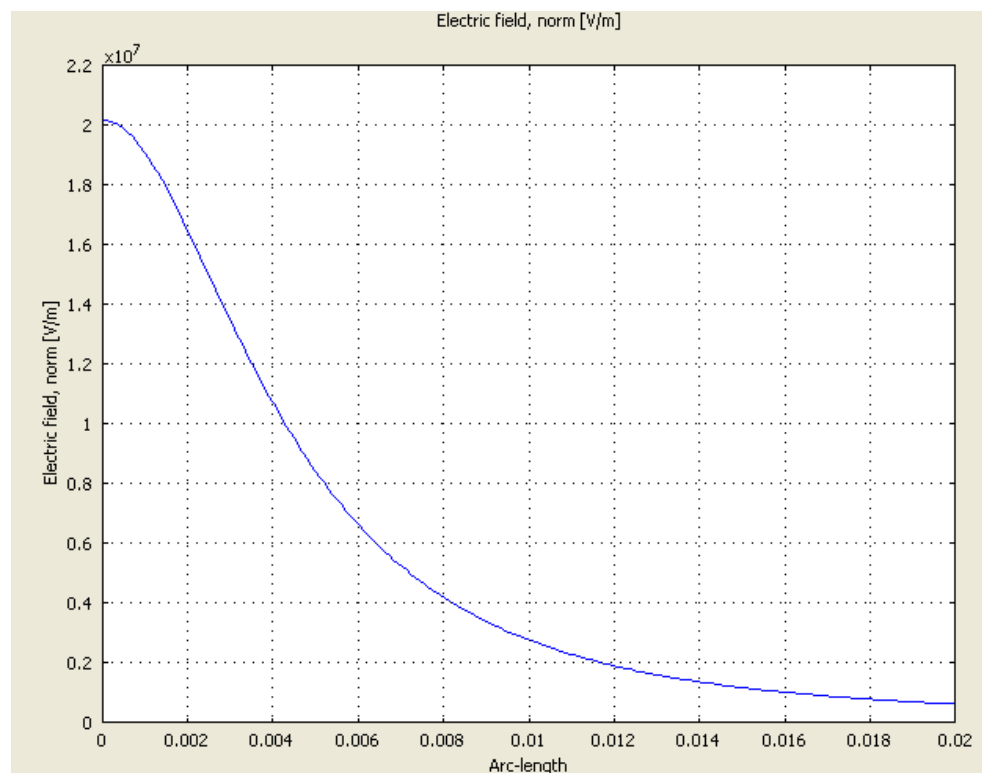


Abbildung 11.6 : Verlauf der elektrischen Feldstärke an der Grenzfläche des Probekörpers zum Spalt ausgehend von der Mittellinie der Kugelelektrode.

## 11.2 Gleitanordnung (IEC 343<sup>[36]</sup>)

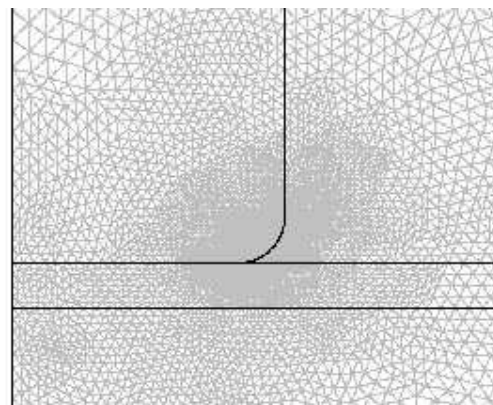
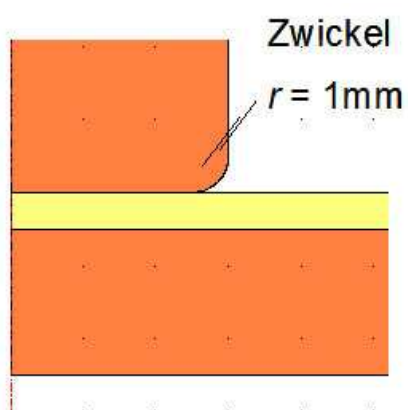
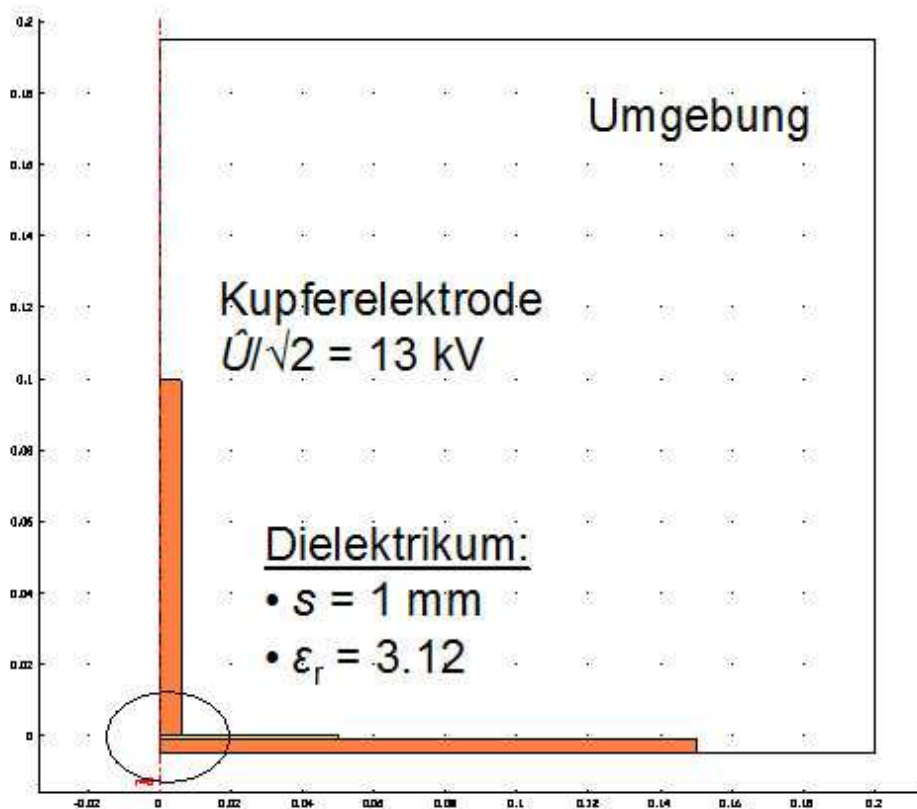


Abbildung 11.7 : Aufbau der Gleitanordnung in Anlehnung an die IEC 343 mit den zur Berechnung angenommenen Daten (o.), kritischer Zwickelbereich (u.r.) und zur Berechnung nötiges Netzwerk der finiten Elemente.

Abbildung 11.7 zeigt noch einmal den Aufbau der Gleitanordnung mit dem Zwickel als Startpunkt der Teilentladungen und dem zur Finite-Elemente-Berechnung gehörigen Gitternetzwerk. Die folgenden Abbildungen zeigen in ihrem Farbverlauf von blau nach rot den Punkt der elektrischen Feldüberhöhung. Dabei handelt es sich um den die Zylinderelektrode umlaufenden Zwickel, in dem die Feldüberhöhung die Zündung von Teilentladungen bewirkt. Die Schlagweite in Luft ist dabei variabel. Bedingt durch verschiedene Oberflächenpolarisierbarkeit der Probekörper, können sich die Entladungen vom Typ und von der Reichweite her unterscheiden und so in der Gleitanordnung leicht unterschiedliche Ergebnisse bewirken.

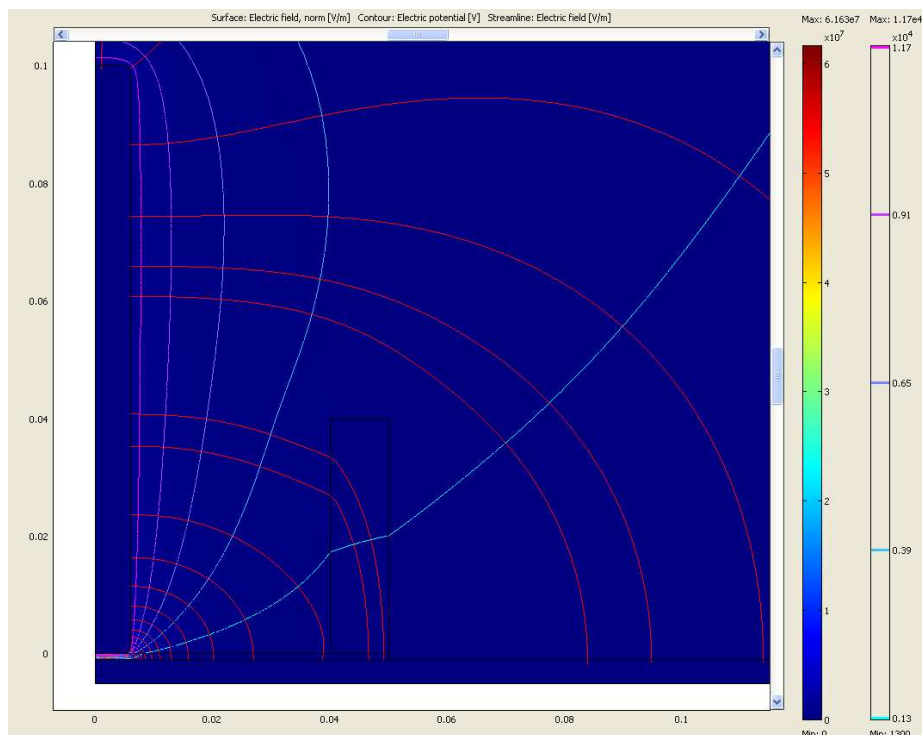


Abbildung 11.8 : Feldlinien (rot) und Äquipotentiallinien (hellgrün) sind rotationssymmetrisch zur Zylinderelektrode angeordnet.

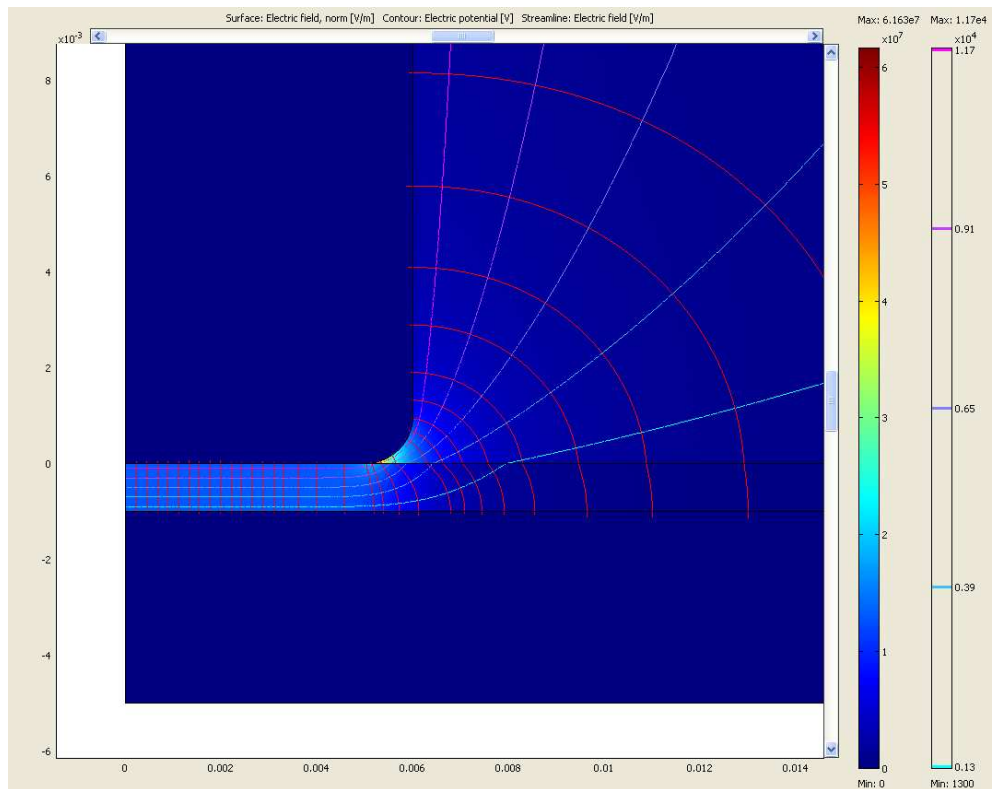


Abbildung 11.9 : Im Bereich des Zwickels erfährt das elektrische Feld eine starke Überhöhung. Hier können Teilentladungen zünden. Die Schlagweite  $S_z$  in Luft oberhalb des Probekörpers ist dabei variabel.

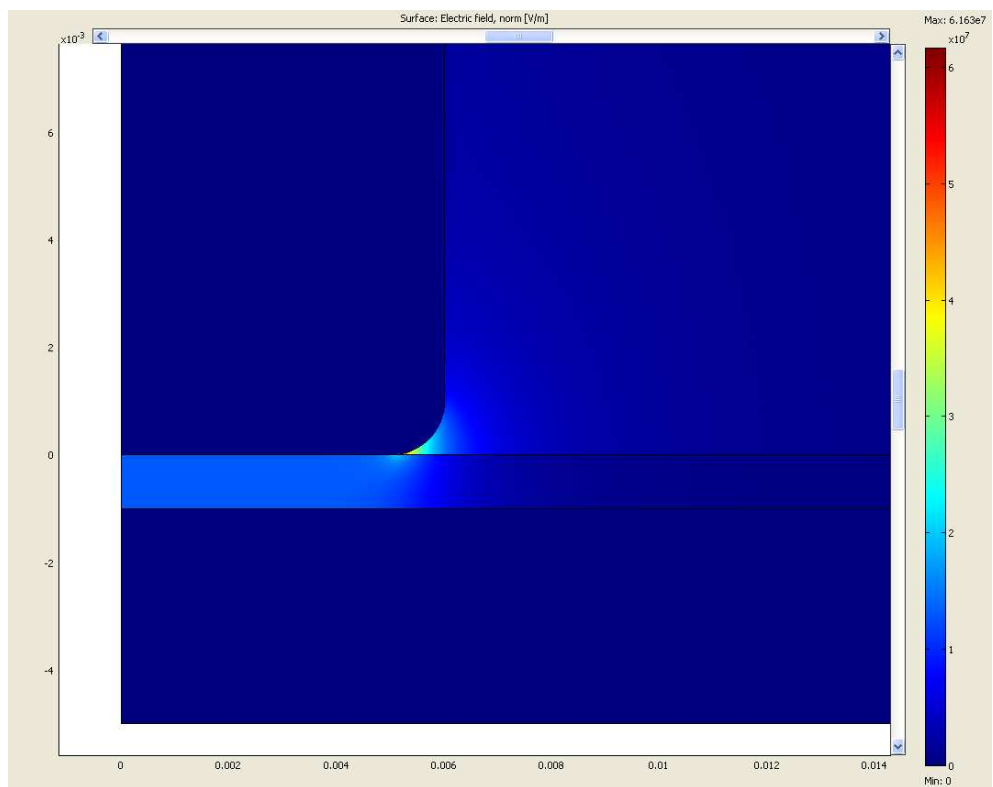


Abbildung 11.10 : Fokusdarstellung des Zwickelbereichs. Dort, wo die Elektrode vom Probekörper abhebt, tritt die größte Feldverstärkung ein.



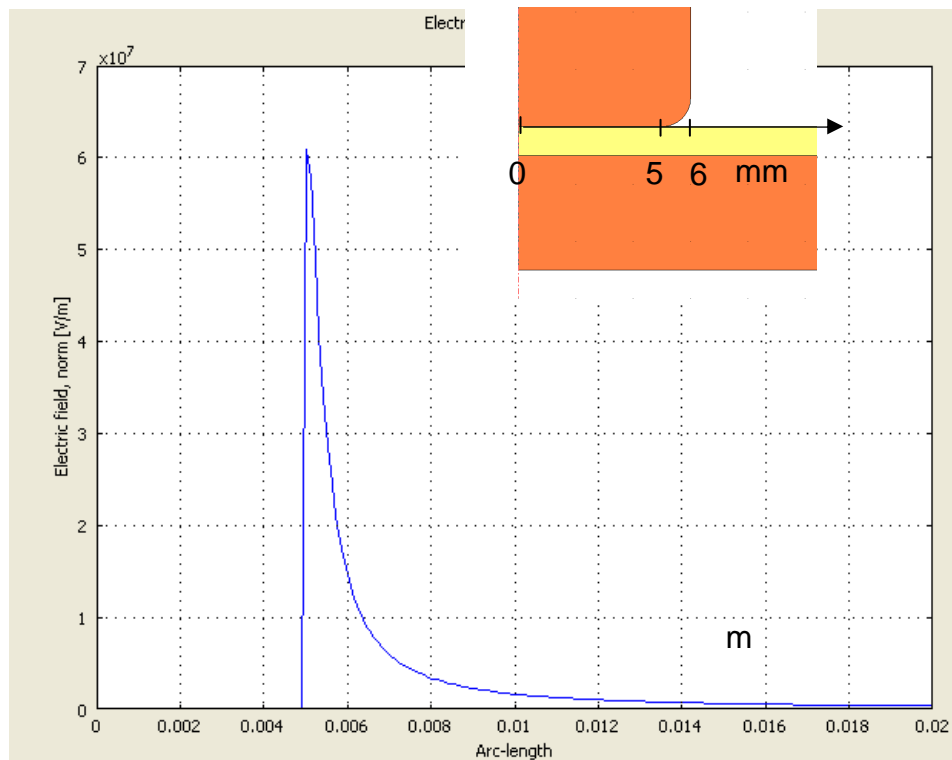


Abbildung 11.11 : Berechneter Verlauf der elektrischen Feldstärke ausgehend von der Mittellinie einer Zylinderelektrode. Sie steigt bis zum Zwickel deutlich an um in weiterer Entfernung langsam abzufallen.

Der Verlauf der elektrischen Feldstärke ist in der obigen Abbildung dargestellt. Die Berechnung zeigt, dass direkt am Zwickel ein nahezu senkrechter Anstieg des elektrischen Feldes zu verzeichnen ist. Nach Erreichen eines Maximums klingt das elektrische Feld mit steigender Entfernung zur Zylinderelektrode in einer Exponentialfunktion mit negativem Vorzeichen ab.

### 11.3 Inhomogenes Feld (NIS-Anordnung)

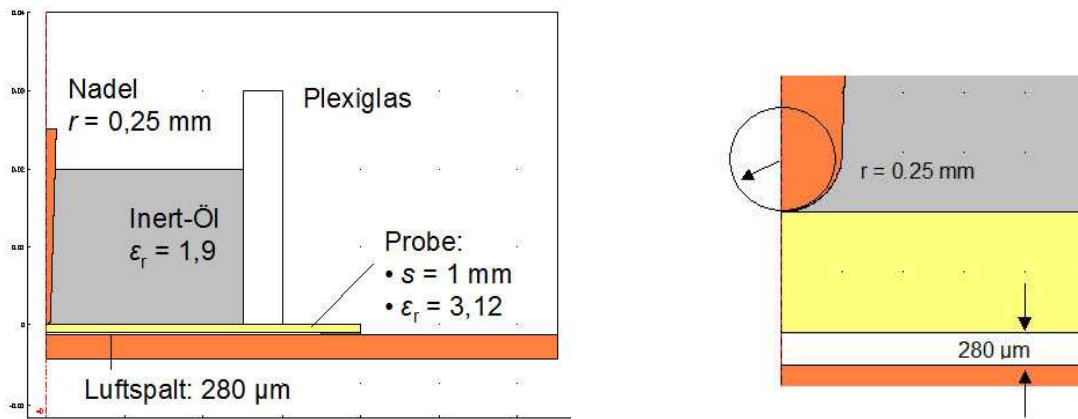


Abbildung 11.12 : Aufbau der Nadel-Inertöl-Spalt-Anordnung mit den wichtigsten Rahmendaten (l.) und Vergrößerung der Anordnung im Bereich des Berührungspunktes von Nadel und Probe (r.).

Obige Abbildung zeigt in der Übersicht das Prinzip des Nadel-Inertöl-Spalt-Versuchs. Wie bei dem KIS-Aufbau werden hier die Teilentladungen direkt an der Nadelelektrode durch die Füllung mit einem Inertöl unterdrückt. Bei 13 kV zünden dann die Teilentladungen im Spalt. Die Simulation zeigt, dass in diesem Falle die Überhöhung der elektrischen Feldstärke massiv am Aufsetzpunkt der Elektrode auf dem Probekörper befindet. In der Fokusdarstellung wird dies auch durch die Feldliniendichte deutlich.

Die Feldstärkeüberhöhung im Spaltbereich fällt dagegen so moderat aus, dass sie durch den Farbverlauf beinahe nicht dargestellt werden kann.

Hierin besteht ein wesentlicher Unterschied im Vergleich zur KIS-Anordnung, in der durch die homogene Geometrie das elektrische Feld im Spalt eine besondere Verstärkung erfährt.

Der weiter unten in den Abbildungen 11.17 und 11.18 dargestellte Feldstärkeverlauf zeigt deutlich die um eine Zehnerpotenz höhere Feldverstärkung am Aufsetzpunkt der Nadel im Vergleich zur Feldverteilung im Spaltbereich an der Unterseite der Probe.

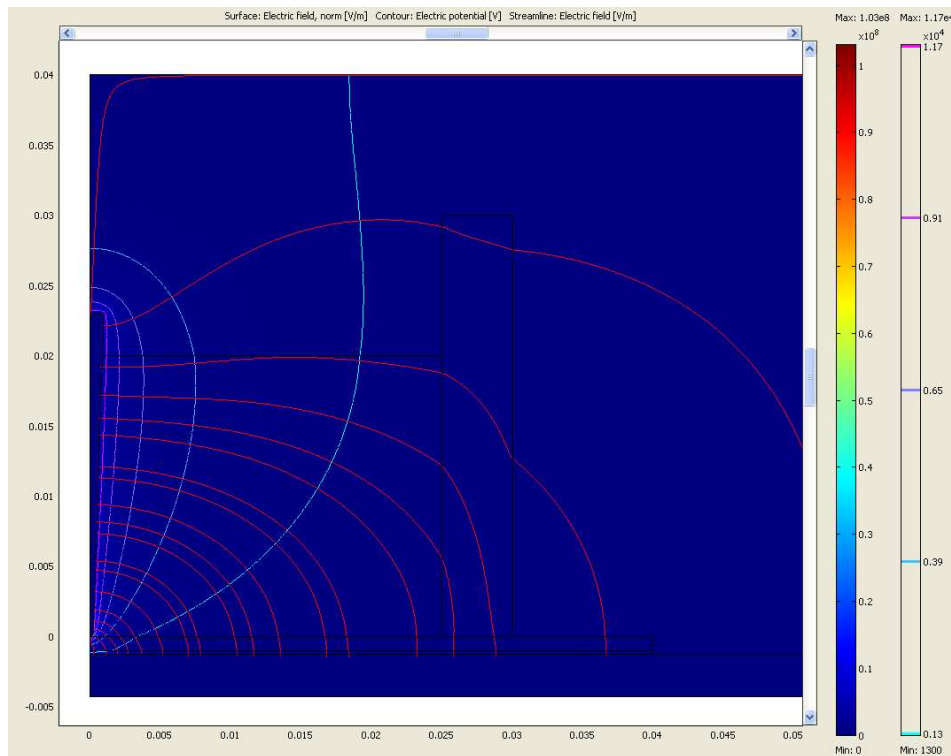


Abbildung 11.13 : Verlauf der elektrischen Feldlinien und der Äquipotentiallinien in der NIS-Anordnung.

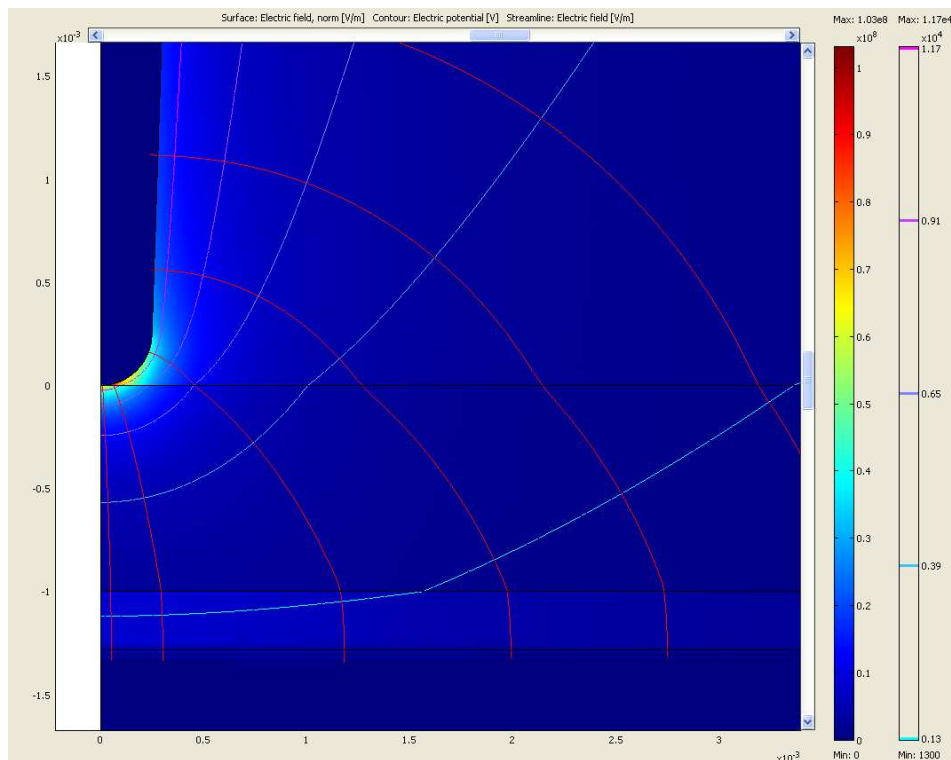


Abbildung 11.14 : Der NIS-Aufbau weist die größte Feldüberhöhung direkt am Auflagepunkt der Elektrode auf der Probe. Bis zu einer bestimmten Spannung kann das umgebende Öl die Teilentladungen unterdrücken. Diese treten dann ausschließlich im Spaltbereich unterhalb des Aufsetzpunktes auf.

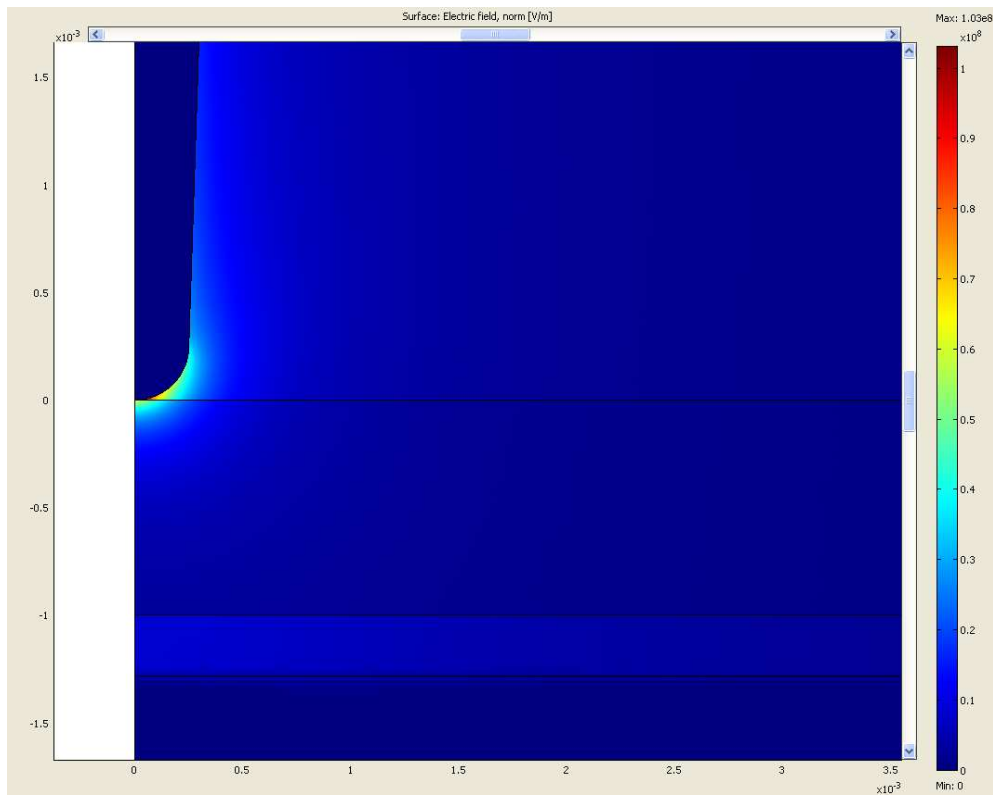


Abbildung 11.15 : Fokussierung des Aufsetzpunktes der Nadelspitze.

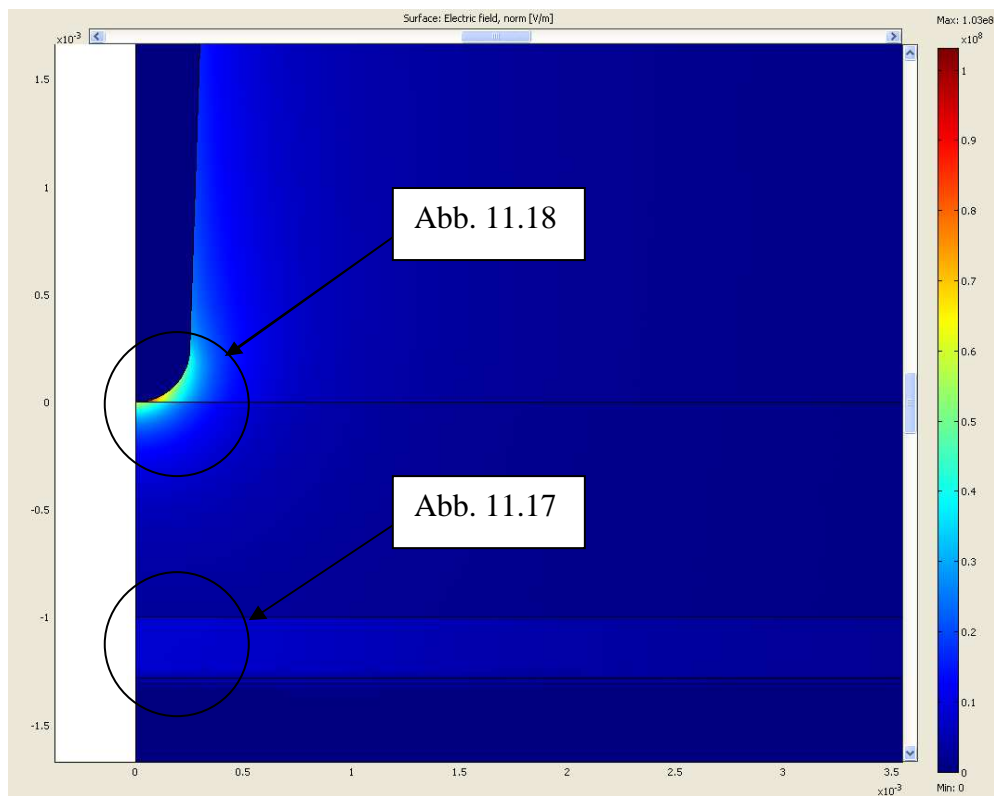


Abbildung 11.16 : Lokalisierung der in den folgenden zwei Abbildungen angegebenen Feldstärkeverläufe.

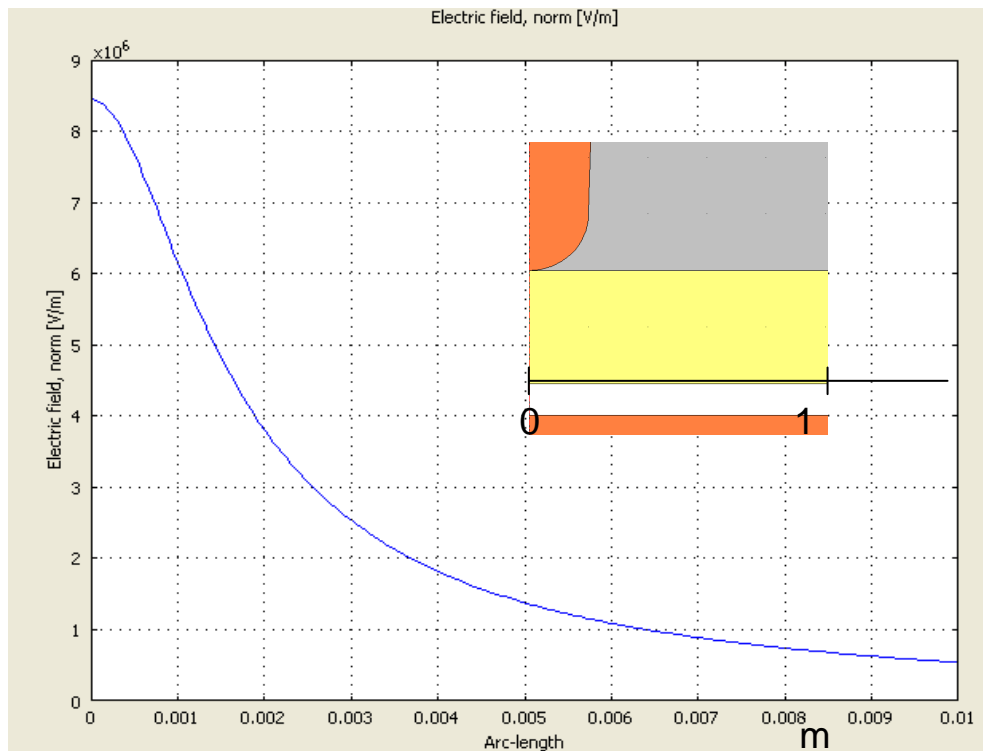


Abbildung 11.17 : Verlauf der elektrischen Feldstärke im Spaltbereich direkt unterhalb der Probe ausgehend von der Mittellinie der Nadelelektrode. Die Feldüberhöhung ist ausreichend zur Zündung zerstörerischer Teilentladungen.

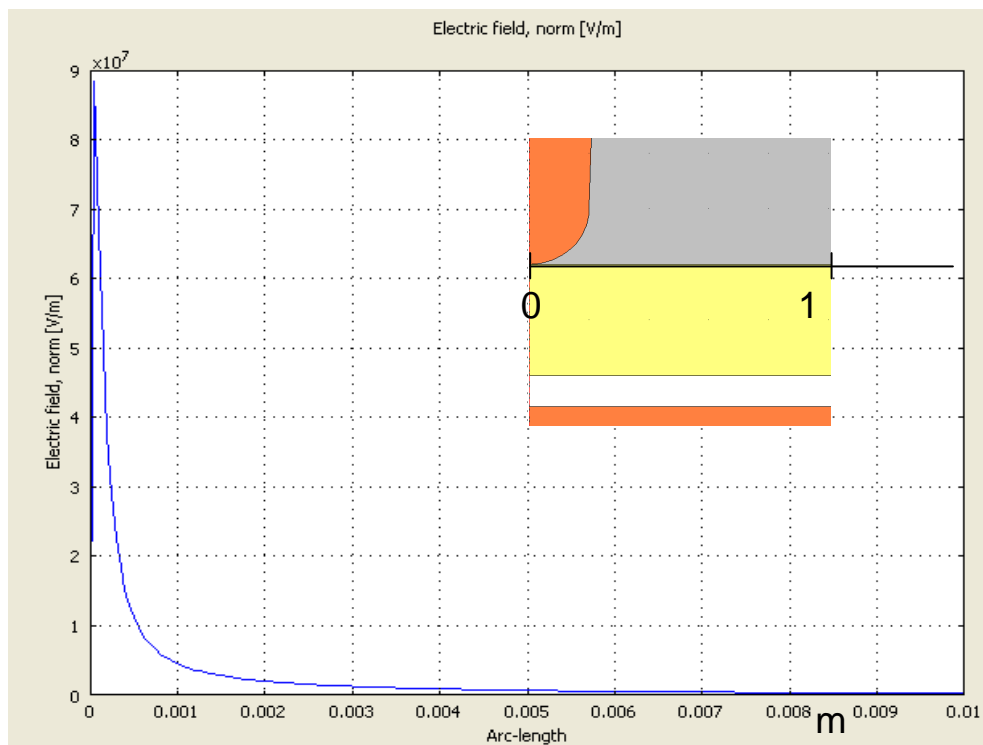


Abbildung 11.18 : Feldstärkeverlauf an der Oberfläche des Isolierstoffes ausgehend von der Mittellinie der Nadelelektrode. Die Anordnung erfährt an dieser Stelle die größte Feldüberhöhung.

# 12 Analytische Methoden

## 12.1 Rheologie

Die Viskosität kennzeichnet die Eigenschaft von Fluiden, der gegenseitigen Verschiebung gedachter benachbarter Schichten einen Widerstand durch innere Reibung entgegenzusetzen. Sie ist der Proportionalitätsfaktor  $\eta$  (dynamische Viskosität) zwischen der Schubspannung  $\tau$  und dem senkrecht zur Strömungsrichtung der wirbelfreien laminaren Strömung stehenden Schergefälle  $\dot{\gamma}$ .

Es gilt

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{mit} \quad \dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}. \quad (17)$$

Die Viskosität ist keine generelle Stoffkonstante, sondern vielmehr abhängig von Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Zeit  $t$  und dem Schergefälle (Geschwindigkeitsgefälle, Scherrate).

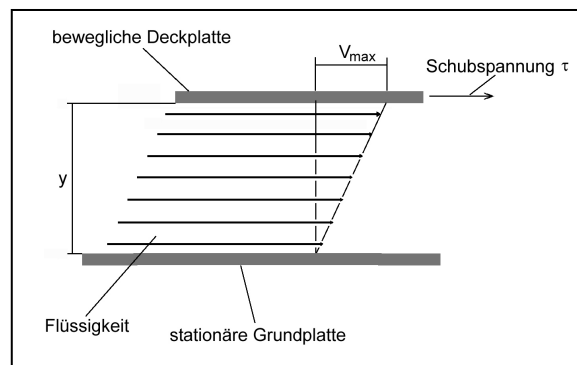


Abb. 12.1: Das Schergefälle gibt den Geschwindigkeitsunterschied zweier zur Grundplatte parallel gelegener Fluidschichten zueinander an.

Ein Parallel-Platte-Meßsystem (ARES-Rheometer), welches in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, besitzt den Vorteil, dass es leicht zu reinigen ist und ein schnelles Temperieren des Probenraumes mit den Platten zulässt. Ferner wird nur eine geringe Menge der Probe benötigt.

Die Viskosität einer Formulierung ist dabei ausschlaggebend für die Applikationsmethode und die Verarbeitbarkeit. Der Anstieg der Viskosität in gewissen Zeitabständen gemessen, gibt eine Aussage über die Lagerstabilität einer Formulierung.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Viskositätswerte werden mit einer Anordnung aus parallelen Platten gemessen, die einen Durchmesser von 50 mm besitzen. Der Spaltabstand beträgt dabei 300  $\mu\text{m}$ .

## 12.2 Lasertriangulation

Zur Charakterisierung der Probenoberflächen wird ein Messgerät Cyberscan Vantage 50 der Firma Cybertechnologies genutzt. Zur Auswertung und Erzeugung dreidimensionaler Oberflächenansichten wird dieses Gerät mit der Software Scan CT Suite 7.2 betrieben. Die Messung beruht dabei auf dem Prinzip der Triangulation, bei dem eine Änderung der Objekthöhe  $z$  eine Veränderung des Reflexionswinkels und damit eine um  $\Delta x$  verschobene Abbildung im Detektor zur Folge hat. Die Position des Laserpunktes dient hierbei also zur Bestimmung der Objekthöhe. Der digitale Detektor ermöglicht eine einstellbare Belichtungszeit, die zur Kompensation von unterschiedlichen materialabhängigen Oberflächenreflexionen dient. Somit sind die Messergebnisse von der Farbe der Oberfläche und dem Reflexionsverhalten unabhängig.

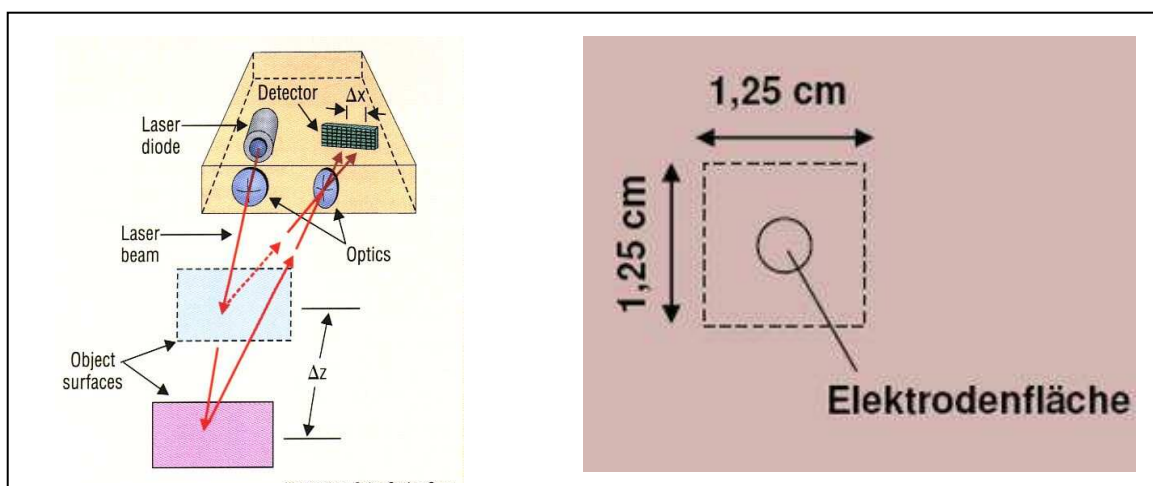


Abbildung 12.2 : Funktionsprinzip der Lasertriangulation [Quelle: Cybertechnologies] (l.) und beispielhafte Wahl des Abtastbereichs (r.).

Das Messgerät kann dabei maximale Höhenunterschiede von  $\Delta x = 300 \mu\text{m}$  ausmessen. Bleibt die Lage des Probekörpers unverändert, so lassen sich in mehreren Messgängen größere Höhenunter-

schiede ausmessen und durch aneinanderfügen der erzeugten Grafiken auch in der Auswertung visualisieren.

Zur Auswertung werden drei Rahmenwerte verwendet<sup>[37]</sup>:

- 3D Höhe (Min  $\emptyset$ )

Die 3D Höhe Min  $\emptyset$  ist der durchschnittliche Abstand der niedrigsten Messpunkte in allen Messcursoren relativ zur Basisebene. Die Anzahl der niedrigsten Punkte, die gemittelt werden, kann in den 3D Einstellungen eingestellt werden.

- 3D Volumen

Das 3D Volumen wird aus der Summe aller Pixelhöhen im angewählten Messcursorfenster relativ zur Basisebene multipliziert mit der Fläche jedes einzelnen Pixels. Dabei entspricht die Kantenlänge eines Pixels der Schrittweite.

- $S_a$  – mittlere Rauheit

Der Kennwert  $S_a$  ist das arithmetische Mittel aller Höhen bezogen auf eine Mittelebene, die aus den Daten in den Messcursoren berechnet wird. Das Ergebnis ist ein absoluter Wert und wird üblicherweise für bearbeitete Oberflächen benutzt.

Bei der Auswertung wird immer ein quadratischer Bereich um die Mittelachse der Elektrode herum im Verfahren „Top Spot“ abgerastert. Die Auflösung, also der Abstand der einzelnen Messpunkte, beträgt 20  $\mu\text{m}$ . In dieser Auflösung benötigt das Scannen von Oberflächen mit Bereichen von 20 x 20  $\text{mm}^2$  nahezu eine Stunde. Die Größe der gemessenen Fläche ist dabei Abhängig von der Ausdehnung der Schädigung. Als Bezugshöhe wird die Oberfläche der Platte im nicht geschädigten Bereich der Messfläche verwendet.

Die Bestimmung der Basis wird standardisiert im Modus „Absolut“ vorgenommen.<sup>[37]</sup>

## 12.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Entwicklung einer elektrischen Isolierung mit gleichzeitig hoher Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ist durch die Auswahl der Materialien sehr eingeschränkt. Gute Wärmeleitfähigkeit geht häufig mit guter elektrischer Leitfähigkeit parallel. Für viele Metalle gilt das Gesetz von WIEDEMANN-FRANZ bei nicht zu tiefen Temperaturen



$$\frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{elektrische Leitfähigkeit}} = \frac{\lambda}{\sigma} = a \cdot T. \quad (18)$$

Für alle Metalle nimmt die Konstante  $a$  dabei annähernd den gleichen Wert an

$$a \approx 3 \frac{k^2}{e^2}. \quad (19)$$

Die gute Leitfähigkeit von Metallen beruht sowohl für Wärme, als auch für Elektrizität auf dem gleichartigen Mechanismus der freien Leitungselektronen.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Proben stehen zwei prinzipiell verschiedene Methoden zur Verfügung.<sup>[35]</sup> Bei transienten Methoden wird die Wärmeleitfähigkeit aus der zeitlichen Änderung des Temperaturverlaufs ermittelt.

Statische Methoden erfordern hingegen das Abwarten des Temperaturgleichgewichts.

### 12.3.1 Transiente Methode

Die gebräuchlichste transiente Methode stellt die Laser Flash Anordnung dar. Bei dem Messgerät LFA NanoFlash 448® der Firma Netzsch wird ein zeitlich definiertes Lichtsignal einer Xenon-Lampe auf die Fläche einer plättchenförmigen Probe gegeben. Mit Hilfe eines IR-Detektors wird der zeitliche Verlauf des auf der Gegenseite ankommenden Signals gemessen.

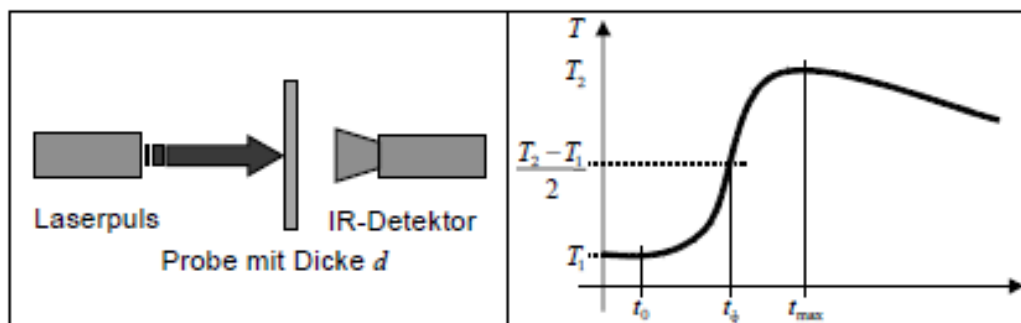


Abbildung 12.3: Funktionsprinzip der Flash-Methode mit Halbwertzeit der Anstiegsflanke.

Genau genommen lässt sich mit Hilfe dieser Methode direkt nur das Temperaturleitvermögen der Probe ermitteln. Diese wird aus der Halbwertszeit des Temperaturanstiegs (s. Abbildung 12.3) und der Probendicke  $d$  bestimmt. Hierfür gilt:

$$a = \frac{1,37 \cdot d^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}} \quad (20)$$

Soll die Wärmeleitfähigkeit der Probe angegeben werden, so muss die Dichte  $\rho$  und die Wärmekapazität  $C_p$  der Probe bekannt sein, beziehungsweise separat ermittelt werden.

Das Produkt aus den drei bekannten Werten liefert nach Gleichung (21) die Wärmeleitfähigkeit.

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p \quad (21)$$

Die Methode ist dann vorzuziehen, wenn es nicht möglich ist, größere Formkörper herzustellen, wie sie für die Messung nach statischen Methode benötigt werden.

### 12.3.2 Statische Methode

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit planparalleler Formteile wird das Messgerät Thermoproof (V2.10) der Firma Mergenthaler genutzt. Es arbeitet mit der „Parallel-Platte-Technik“, die in Abb. 12.4 schematisch dargestellt ist.

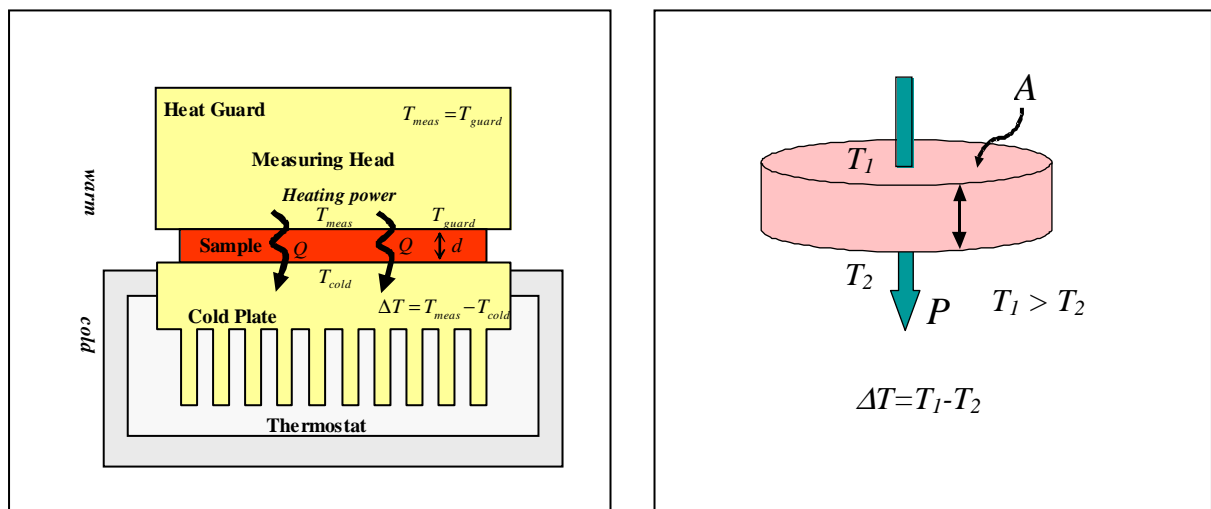


Abbildung 12.4 : Funktionsprinzip quasistationären Messmethode mit Wärmeleitpfad durch den Probekörper.

Verursacht durch die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  durch den Probekörper der Höhe  $d$  entsteht ein eindimensionaler Wärmestrom  $P$  durch die Probenquerschnittsfläche  $A$ , der im stationären Zustand proportional zur Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ist.

Die eigentliche Messeinrichtung des Gerätes besteht aus zwei Platten, welche sich während der Messung auf einem unterschiedlichen definierten Temperaturniveau befinden. Der plattenförmige Prüfkörper von konstanter Höhe  $d$  liegt zwischen den Messplatten. Die Probenhöhe darf dabei zwischen 1 mm und 15 mm liegen. Der thermische Kontakt zwischen Probe und Platten des Messkopfes wird durch einen Film aus dünnflüssigen und temperaturstabilen Öl (Castrol TQ-D) hergestellt. Die Temperatur  $T_{\text{kalt}}$  der oberen kalten Platte wird durch das Ölbad eines Thermostaten eingestellt. Die untere warme Platte stellt den eigentlichen Messkopf dar. Dieser ist von einem Schutzheizring umgeben. Beide werden separat elektrisch beheizt, wobei die Temperatur des Schutzheizrings während der Messung so geregelt wird, dass er sich auf dem selben Temperaturniveau befindet, wie der Messkopf  $T_{\text{schutz}} = T_{\text{mess}}$ .

Zur Messung wird die Temperatur  $T_{\text{mess}}$  höher eingestellt, als die Temperatur  $T_{\text{kalt}}$  der Kaltseite. Dadurch wird entlang der Höhe  $d$  der Probenplatte die Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_{\text{mess}} - T_{\text{kalt}}$  eingestellt. Da sich der Schutzheizring auf gleicher Temperatur befindet, wie der Messkopf, wird die gesamte elektrische Heizleistung  $P$  aus dem Messbereich des Messkopfes  $A$  in die Probe überführt. Durch den Temperaturgradienten entlang der Probenhöhe  $h$  entsteht ein eindimensionaler Wärmestrom  $Q$ , der von der Warmseite zur Kaltseite gerichtet ist. Daher wird zur Messung eine ausreichend große Probe benötigt, die nicht nur den Messbereich mit einem Durchmesser von 45 mm, sondern zusätzlich mit 10 bis 15 mm den Schutzring abdeckt.

Der Temperaturmessbereich des Gerätes reicht von 30°C bis 200°C. Für die Messungen wird grundsätzlich die Temperaturdifferenz  $\Delta T = 5 \text{ K}$  eingestellt. Die angegebene Messtemperatur ist der Mittelwert der Temperaturen der Warm- und Kaltseite am Messkopf:

$$T_{\text{Probe}} = \frac{1}{2} (T_{\text{mess}} + T_{\text{kalt}}). \quad (22)$$

Wenn die Mittelung der Messwerte über einen Zeitraum von 15 Minuten um weniger als  $\pm 1 \%$ , dann befindet sich das Messsystem im thermischen Gleichgewicht. Dieser Mittelwert ist die Wärmeleitfähigkeit.<sup>[35]</sup>

## 13 Ergebnisse

In den folgenden drei Unterkapiteln werden die mit den Anordnungen erzielten Ergebnisse präsentiert. Diese werden in erster Linie anhand der Diagramme dargestellt. Linien zwischen den Punkten sollen allerdings keine etwa zugrundeliegenden Funktionen darstellen, sondern lediglich das Auge des Betrachters führen.

### 13.1 Gleitanordnung (IEC 343)

Bei dieser Anordnung wird der Probekörper gezielt im Bereich des Zwickels erodiert. Im Bereich der Auflagefläche der Zylinderelektrode kommt es in der Regel zu keiner oder geringer Materialdegradation. Ist der Alterungsvorgang noch im Anfangsstadium gleiten viele Entladungen zunächst einfach an der Grenzfläche des Probekörpers vom Zwickel ausgehend in radialer Richtung ab. Da die Isolierstoffoberfläche, d.h. die Oberfläche des Probekörpers zunächst noch sehr glatt ist, können entlang des elektrischen Feldes nur wenige Teilentladungen einsetzen. Der Konkurrenzmechanismus kann an der Grenzfläche von Material zu Luft erheblich leichter ablaufen. Ein zwischen den Elektroden eines Kondensators befindliches Dielektrikum, wie es die hier zu testenden Materialien darstellen, trägt an seinen Grenzflächen eine der jeweiligen Ladung der nächsten Elektrode entgegengesetzte scheinbare Ladung. Dies gilt insbesondere für die Oberflächen der Prüfkörper. Die scheinbare Ladung ist dabei ein reiner Grenzflächeneffekt, welcher die elektrische Feldstärke innerhalb des Dielektrikums herabsetzt, an der Oberfläche in unmittelbarer Nähe zu den Elektroden jedoch deutlich erhöht. Damit erklärt sich das Auftreten von Gleitentladungerscheinungen bis hin zu Überschlägen über relativ große Luftstrecken entlang der Isolierstoff-Oberfläche. <sup>[38]</sup>

Sobald die elektrische Feldstärke so hoch ist, dass an der Zylinderelektrode ein Glimmen auftritt, ist davon auszugehen, dass die Konzentration von gasförmigen Zersetzungsprodukten, zunächst aus der Luft sehr hoch ist. Diese sind namentlich Stickstoffoxide  $\text{NO}_x$  und Ozon  $\text{O}_3$  und verschiedene Radikale. Geschieht die Alterung unter Anwesenheit von Feuchtigkeit, können sich verschiedene Säuren bilden, die sich aus den Stickstoffoxiden, Kohlenstoffoxiden oder anderen anwesenden Stoffen oder Zersetzungsprodukten ableiten. Die chemische Zersetzung im Umfang der Zylinderelektrode bewirkt entweder die zwischenzeitliche Bildung von Kristallen, oder aber direkt die Bildung eines Erosionsgrabens. Beide ziehen, einem Blitzableiter gleich, die Teilentladungen in

ihre Umgebung, so dass die eigentliche Degradation des Materials senkrecht zum elektrischen Feld beginnt.

Im Folgenden werden Ergebnisse der Alterung von Proben in der Gleitanordnung dargestellt. Dabei handelt es sich um Proben mit einer Dicke von 2 mm. Die elektrische Feldstärke beträgt somit 6,5 kV/mm bei einer Spannung von 13 kV.

Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der Lasertriangulation ermittelt. Als Eckdaten für eine zahlenmäßige Beurteilung der Proben wurden die 3D Höhe, die Oberflächenrauigkeit und das 3D Volumen gewählt. Sie werden hier nun der Reihe nach behandelt.

Die 3D Höhe ist dabei eine statistische Beschreibung der Erosionstiefe. In der Lasertriangulation ist die 3D Höhe (Min Ø) der Mittelwert aus einer in der Messsoftware definierten Anzahl von einzusetzenden Messpunkten.

Schon bei einer Alterungsdauer von 240 h lassen sich deutliche Unterschiede feststellen. Die Tiefe beträgt für das ungefüllte Reaktionsharz (DGEbF) über  $-250\text{ }\mu\text{m}$ . Mit 26 Masseprozent nanodisperser  $\text{SiO}_2$ -Füllung lässt sich dieser Wert auf  $-50\text{ }\mu\text{m}$  reduzieren. Zwischen den eingesetzten verschiedenen Füllgraden fällt der Unterschied deutlich kleiner aus, ist aber aufgrund der niedrigen Fehler ebenso signifikant. Für 34 Masseprozent ergibt sich dann eine um  $12\text{ }\mu\text{m}$  geringere Erosion, für 44 Masseprozent ist die Erosion um weitere  $10\text{ }\mu\text{m}$  reduziert.

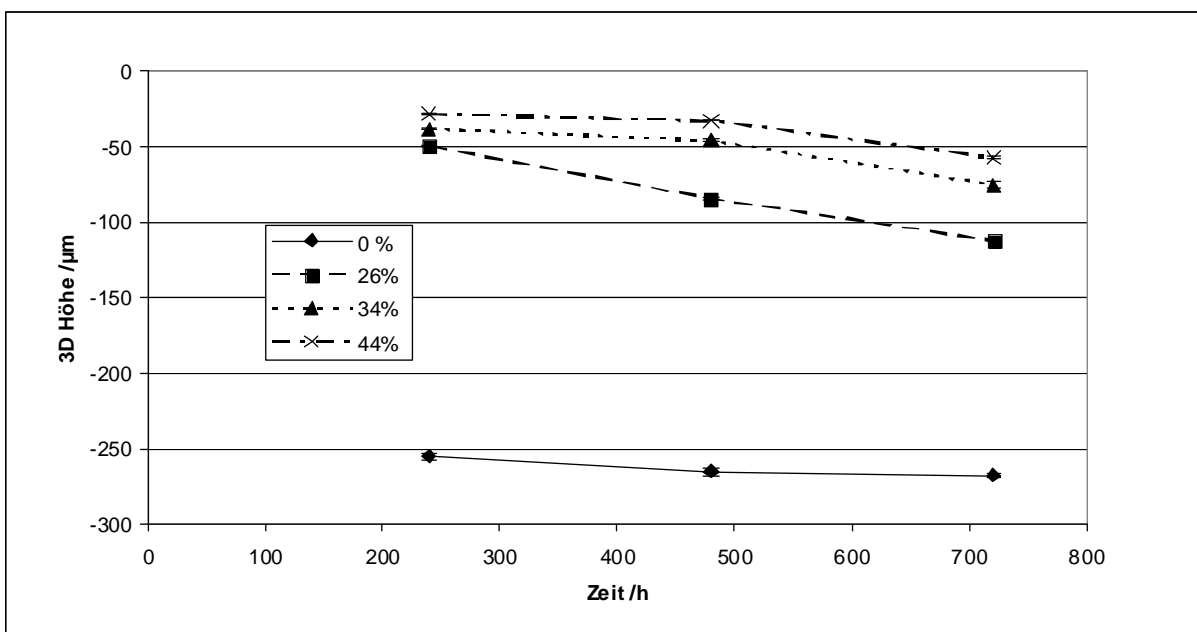


Abbildung 13.1 : Tiefenerosion von ungefülltem DGEbF und drei verschiedenen Konzentrationen nanodispersen  $\text{SiO}_2$  bei 6,5 kV/mm (13 kV, 2mm Plattendicke).

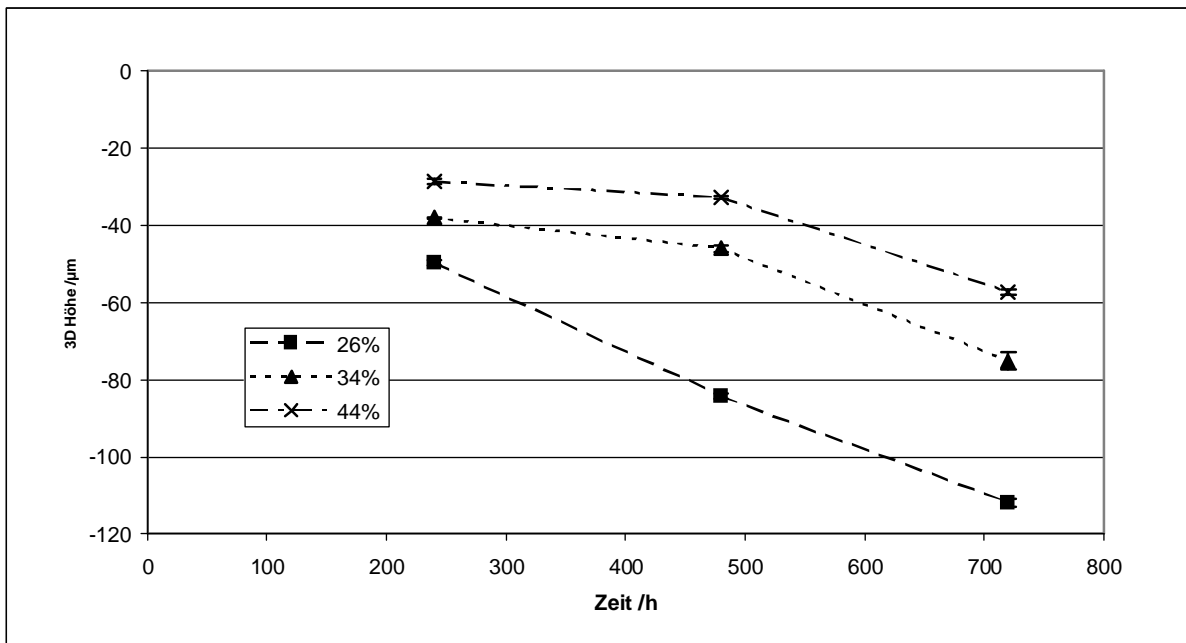


Abbildung 13.2 : Fokussdarstellung der Tiefenerosion in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration.

Die Degradation und die damit einhergehende Veränderung der Oberfläche bewirkt ein Ansteigen der Oberflächenrauigkeit mit fortschreitender Testdauer. Dadurch kommt es zur Bildung radial verlaufender Gräben, in denen bevorzugt die Erosion stattfindet. Dies findet seinen Niederschlag in der Erhöhung der Oberflächenrauheit, die mit Hilfe der Lasertriangulation erfasst werden kann. Die Probekörper sind so präpariert, dass sie zu Beginn der Alterung eine mittlere Oberflächenrauheit von 1,0 bis 1,5 µm haben.

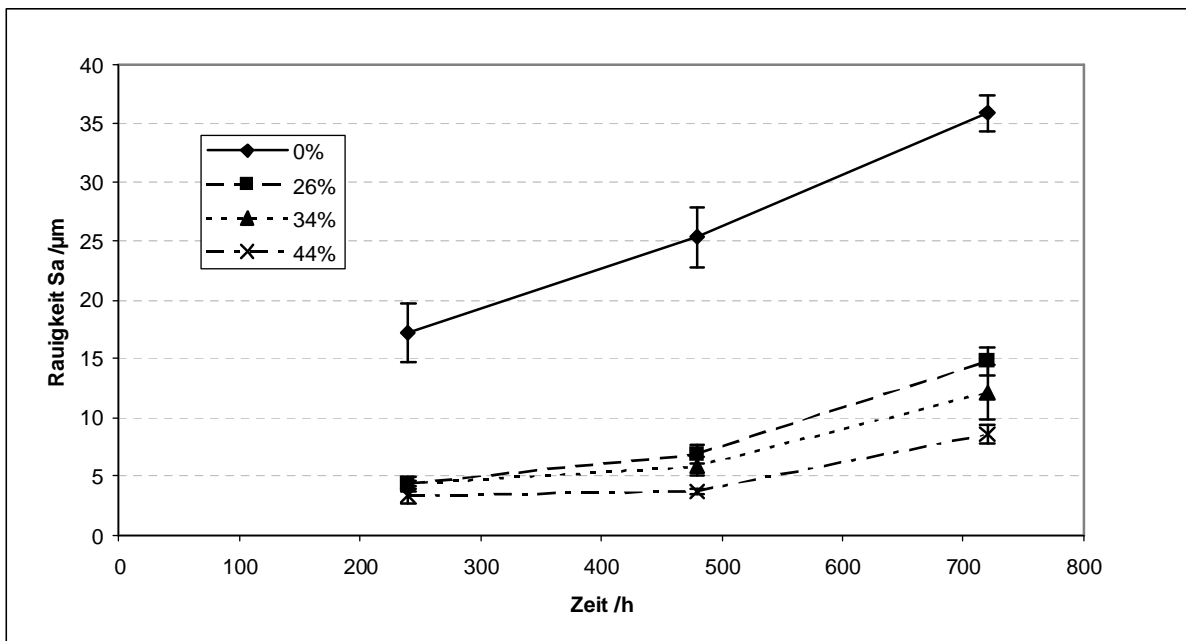


Abbildung 13.3 : Entwicklung der Oberflächenrauigkeit über die Zeit bei verschiedenen Füllgraden.

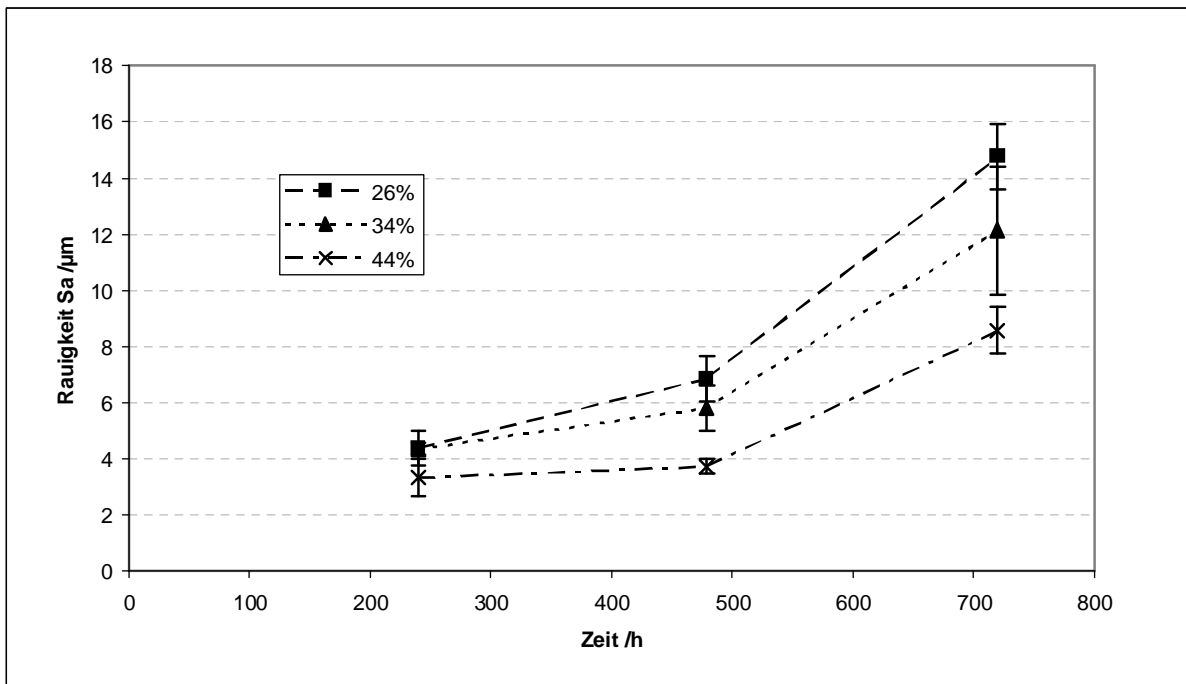


Abbildung 13.4 : Fokussardarstellung der obigen Abbildung für gefüllte Probekörper.

Der Anstieg der Oberflächenrauigkeit verhält sich dabei wie zu erwarten. Je höher der Füllgrad, desto geringer fällt die Ausprägung der Rauigkeit aus.

Hat die Oberfläche durch erste Entladungen entlang der Oberfläche eine erste lokale Schädigung erfahren, so kommt es dort zu immer weiteren Entladungen, die das Material an diesen Stellen weiter schädigen. So kommt es zur Ausbildung von sternartig radial nach außen verlaufenden Erosionsgräben. Dieser Effekt wird begünstigt, wenn sich an der Grenzfläche der Luft zum Probekörper Feuchtigkeit befindet. In diesem Falle zeigen sich die Erosionsgräben über den gesamten Schädigungsbereich.

Die Abbildung unten zeigt, wie sich die Struktur der Oberfläche über die Alterungsdauer zu einer gröber erscheinenden Topographie verändert und das erodierte Volumen gleichzeitig vergrößert wird.

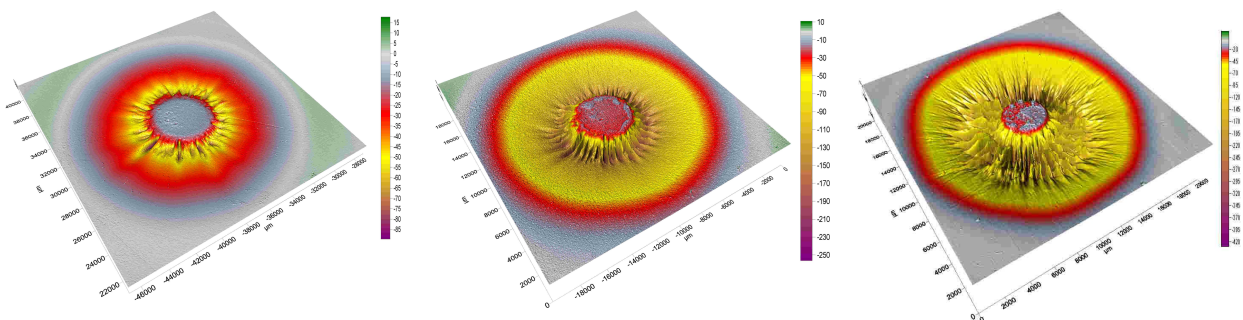


Abbildung 13.5 : Die Falschfarbendarstellung zeigt die fortschreitende Erosion einer ursprünglich glatten Oberfläche (siehe Randbereiche) nach 240, 480 und 720 h (v.r.n.l.). Abgesehen vom Volumenabtrag nimmt die Oberflächenrauigkeit zu.

Der gleiche Effekt wird deutlich mit verschiedenen Füllgraden an nanodispersen Siliziumdioxid. Hier zeigt ein höherer Füllgrad eine wesentlich feinere Strukturierung, als ein weniger gefüllter Probekörper.

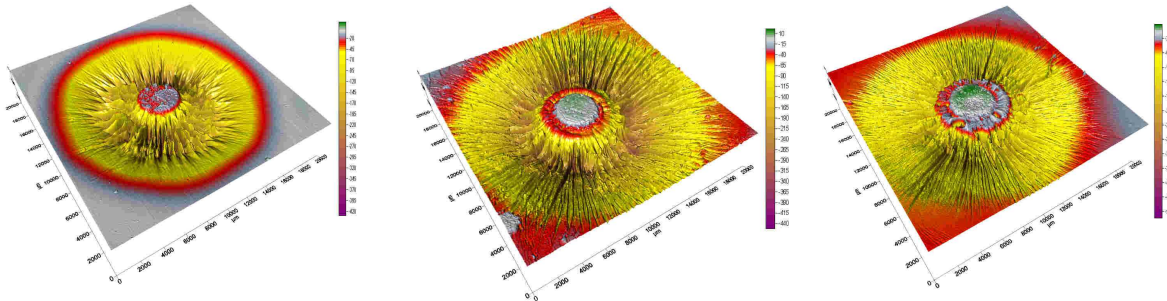


Abbildung 13.6 : Mit Nanopartikeln gefüllte Proben (15 wt%, m., 20 wt%, r.) weisen eine feiner strukturierte Oberfläche auf, als ungefüllte Proben (l.) nach einer 720-stündigen Alterung bei 13 kV/mm.

Nach der oberflächlichen Schädigung nimmt der Durchmesser des Erosionsbereich nicht mehr signifikant zu. Die Erosion richtet sich stärker entlang des angelegten elektrischen Feldes aus. Sowohl ungefüllte, als auch gefüllte Proben weisen in den gemessenen Zeitbereichen sehr genau einen Schädigungsdurchmesser von 16 mm auf. Allerdings bildet sich an der Oberfläche der Probekörper durch Einfluss der Gleitentladungen eine stark unterschiedliche Oberflächengeometrie aus. Den Oberflächenteilentladungen steht als Widerstand das Isolierstoffvolumen entgegen. Dabei treffen die Teilentladungen auf ein Vielfaches an Oberflächen im Vergleich zu Proben, welche mit Mikrofüllstoffen versehen sind. Die aufgebrachten Teilentladungsenergien sind in <sup>[32]</sup> mit dem erodierten Volumen in Beziehung gesetzt. Es wurde für kurze Zeitbereiche für eine Kugelanordnung gefunden, dass ein nanoskalig gefülltes Epoxidharz zu lediglich 0,0002 mm<sup>3</sup>/kJ erodiert wird, während der Volumenabtrag je eingebrachter Energieeinheit bei einem ungefülltem Epoxidharz bei 0,0094 mm<sup>3</sup>/kJ liegt. Demnach steigt der benötigte Energieaufwand um den Faktor 47 durch die nanopartikuläre Füllung.

Dabei liegt es nahe, festzustellen, dass die Oberflächen oder die Interphasen der Nanopartikel die Energie entweder absorbieren und/oder in verschiedene Richtungen streuen.

In Abbildung 13.7 wird gezeigt, wie sehr sich der Volumenabtrag nach 240 bis 720 h Alterung durch die Füllung mit Nanopartikeln verringert. Schon nach einer Alterung von 240 h tritt eine Differenzierung zwischen gefüllten und ungefüllten Probekörpervarianten auf. Die ungefüllten Proben zeigen hier ein mittleres Erosionsvolumen von 5,8 mm<sup>3</sup>, die Probekörper mit 26 wt% Nanofüllstoff weisen dagegen ein erodiertes Volumen von 2,1 mm<sup>3</sup> auf. Bei 720 h vergrößert sich der Abstand der Mittelwerte von ungefüllt (17,1 mm<sup>3</sup>) zu gefüllt (26 wt%, 10,1 mm<sup>3</sup>) auf 7 mm<sup>3</sup>.



Die Probekörper mit dem höchsten Füllgrad von 44 wt% zeigen im Mittelwert lediglich 6,5 mm<sup>3</sup>, also noch einmal 3,6 mm<sup>3</sup> weniger Erosion.

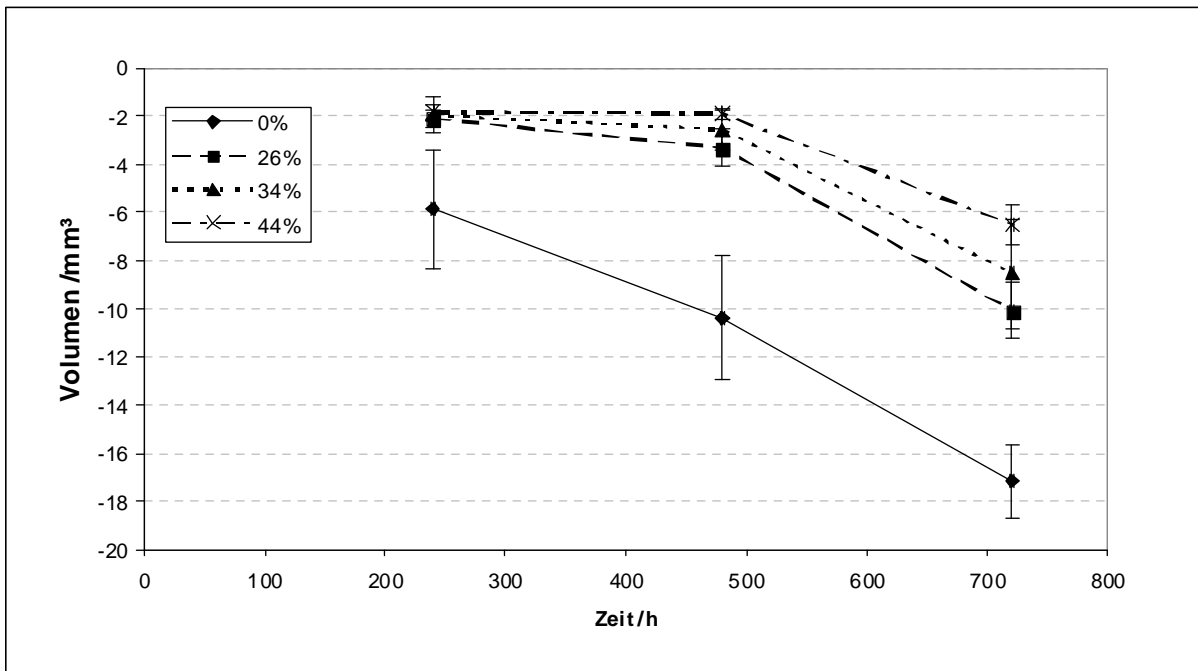


Abbildung 13.7 : Erodierendes Volumen in Abhängigkeit von der Belastungsdauer für verschiedene Füllgrade.

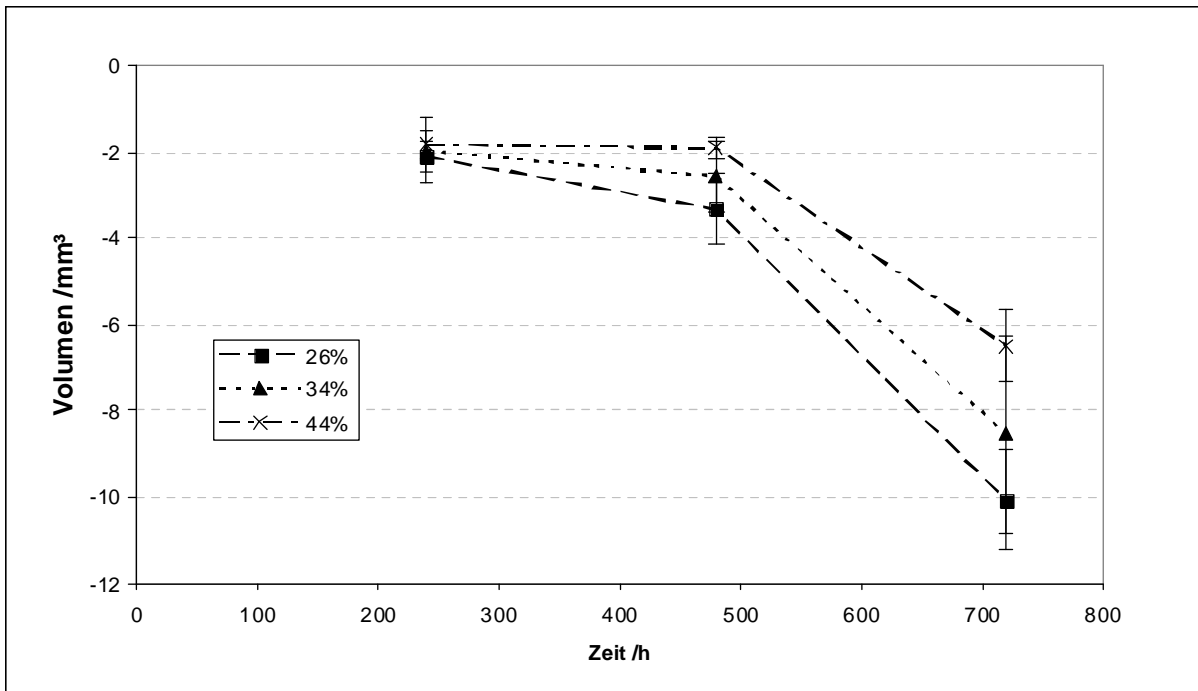


Abbildung 13.8 : Die Fokusdarstellung der obigen Abbildung zeigt ausschließlich Ergebnisse von gefüllten Probekörpern mit 26, 34 und 44 Masseprozent.

In Tabelle 13.1 sind beispielhaft einige Messergebnisse wiedergegeben, denen die Abbildungen oben zugrunde liegen. Dabei handelt es sich jeweils um den Mittelwert  $\bar{\varnothing}$  dreier Probekörper und den dazugehörigen Fehlerbereich  $\sigma$ .

Tabelle 13.1 : Gemessener Volumenabtrag durch äußere Teilentladungen bei Belastung von 6,5 kV/mm (d = 2mm, 13 kV) in der Gleitanordnung.

Füllgrad:	0 wt%		26 wt%		34 wt%		44 wt%	
Zeit /h	Volumen /mm <sup>3</sup>		Volumen /mm <sup>3</sup>		Volumen /mm <sup>3</sup>		Volumen /mm <sup>3</sup>	
	$\bar{\varnothing}$	$\sigma$	$\bar{\varnothing}$	$\sigma$	$\bar{\varnothing}$	$\sigma$	$\bar{\varnothing}$	$\sigma$
240	-5,8	1,2	-2,1	0,5	-2,0	0,2	-1,8	0,3
480	-10,4	1,3	-3,3	0,1	-2,6	0,4	-1,9	0,2
720	-17,1	2,0	-10,1	1,0	-8,5	1,4	-6,5	0,6

Bei längerer Belastung im elektrischen Feld differenzieren sich auch die Erosionsvolumina immer deutlicher. Das Erosionsvolumen verringert sich durch die um 8 wt% höhere Füllung der 34 wt% Probe gegenüber der 26 wt% Probe um 15 %. Weitere 10 wt% Nanopartikel bewirken eine Verringerung des Volumens um 24 %.

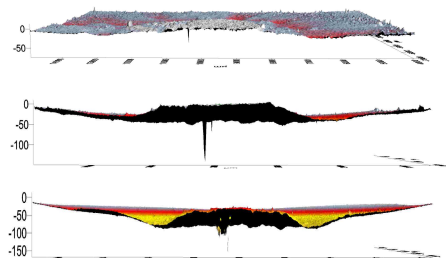
Zusammenfassend gilt also für die Gleitanordnung in Anlehnung an die DIN 60343<sup>[36]</sup>, dass mit steigendem Anteil an Nanofüllstoff, SiO<sub>2</sub>, in der Isolation die elektrische Festigkeit signifikant gesteigert wird, was sich in einer Konzentrationsabhängigkeit jeweils für die 3D Höhe, die Oberflächenrauheit und schließlich das 3D Volumen äußert.

### 13.1.1 Entwicklung des Treeing

Mit Hilfe der Methode der Lasertriangulation kann der Beginn und die Abbildung elektrischer Treeing-Kanäle verfolgt werden. Dabei handelt es sich allerdings nur um die Abbildung des Hauptkanals, dessen Ausdehnung groß genug sein muss, um durch das Messverfahren aufgelöst zu werden. Somit wird nur dessen senkrechte Komponente an der Oberfläche erfasst. Statistisch im elektrischen Feld verteilte Erosionskrater Abbildungen dabei geometrische Anomalitäten, welche die Ursache für elektrische Feldverstärkungen darstellen und somit einen erhöhte Ladungsträgerkonzentration bewirken. Der Zerstörungsprozess geschieht nun vorrangig in diesen lokal eingegrenzten Zonen. Die Abbildungen 13.9 und 13.10 zeigen Schnittansichten. Zu sehen ist

jeweils der Querschnitt durch eine Probe. Der Schnitt geht dabei jeweils durch die Mittelachse einer Probe, dort wo die Zylinderelektrode aufgesetzt war.

#### 26 % SiO<sub>2</sub>



#### Zeitpunkt Beschreibung

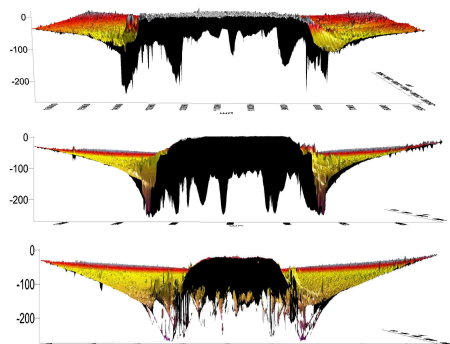
- |       |   |
|-------|---|
| 240 h | Abbildung einer Spitze im Bereich der Erosionsfläche          |
| 480 h | Deutliches Wachstum der Spitze in Richtung der Gegenelektrode |
| 711 h | Durchschlag   |

Abbildung 13.9 : Die Erosion unter Gleitentladung des nano-gefüllten Materials zeigt eine glatte Abtragszone.

Dabei handelt es sich um einen Probekörper, dessen Zerstörung im Vergleich mit anderen Prüfobjekten außergewöhnlich früh durchgeschlagen ist. Dieser Vorgang lässt sich durch eine lokale Verschmutzung der Oberfläche erklären.

Der Vergleich mit einem ungefüllten Prüfkörper aus der gleichen Testreihe macht den Effekt der Nanopartikel im Komposit deutlich.

#### Kein Füllstoff



#### Zeitpunkt Beschreibung

- |       |   |
|-------|---|
| 240 h | Abbildung einer Spitze im Bereich der Erosionsfläche  |
| 480 h | Anzahl der Vertiefungen mit $\geq 250$ mm verdoppelt.   |
| 720 h | Kurz vor dem Durchschlag ist im Bereich des Erosionsringes an mehreren Stellen (weiß), die Grenze des Messgerätes erreicht. |

Abbildung 13.10 : Das Fortschreiten der Erosion an einer ungefüllten Probe unter Gleitanordnung zeigt ein stark zerklüftetes Erosionsgebiet.

In diesem Vergleich zeigt sich bereits auch ein wichtiger Punkt im Unterschied zwischen ungefüllten und nanopartikulär gefüllten Kompositen. Während das Erosionsgebiet einen flachen, nahezu ebenen Eindruck gibt, ist bei dem Material ohne Füllstoff ein sehr zerklüftetes Schädigungsgebiet festzustellen. Dabei bildet sich über eine lange Alterungsdauer keine definierte Vertiefung, die als Ort des späteren Durchschlags erkannt werden kann.

### 13.1.2 Platten mit hohem Füllgrad an Nano-SiO<sub>2</sub>Partikel

In diesem Unterkapitel werden zwei Proben vorgestellt welche als Besonderheit über einen besonders hohen Füllgrad verfügen.

Die Platten weisen abgesehen vom hohen Füllgrad im Ergebnis zusätzlich einige Besonderheiten auf.

#### 1.) Füllgrad 50 wt%

Zu Vergleichszwecken stellt die Firma BASF ein Polyetheracrylatharz mit 50 wt% nanoskaliger Kieselsäure zur Verfügung. Die Probe wird unter einer Zylinderelektrode nach Kapitel 11.2 elektrisch belastet.

An der Platte ist nach 240 Stunden unter 13 kV/mm keinerlei Erosion feststellbar. Lediglich eine leichte Aufrauung ( $S_a = 3,68 \mu\text{m}$ ) im Randbereich des Erosionsgebietes.

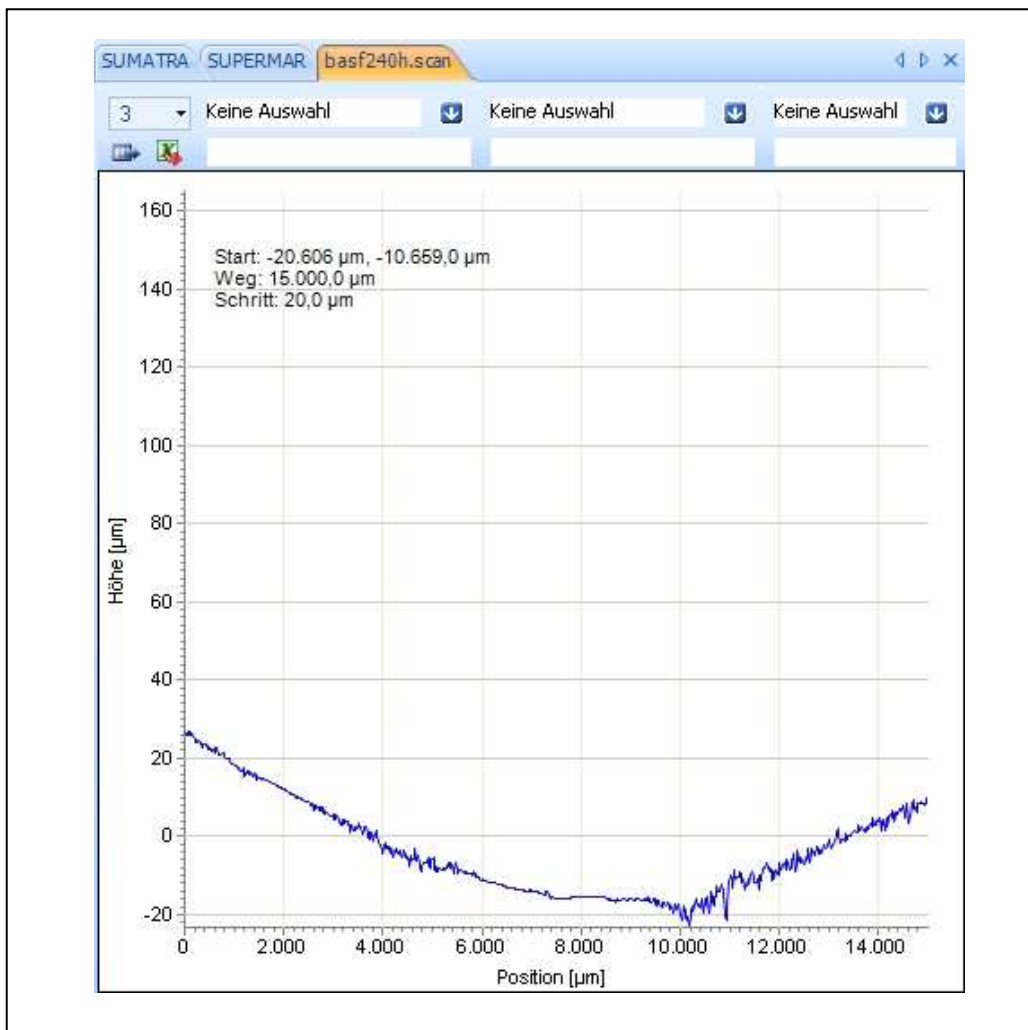


Abbildung 13.11 : Höhenprofil der BASF-Platte. Dieses zeigt im Bereich der Elektrodenauflagefläche keine Rauigkeit. Im Bereich der zu erwarteten Erosion ergibt sich eine sichtbare aber nur geringe Rauigkeit  $S_a$  von  $3,68 \mu\text{m}$ . Der abgezeichnete bogenförmige Profilverlauf deutet den Verzug der Platte an.

Dieser Bereich hat einen Durchmesser von ca. 4 mm. 3D Höhen- und Volumenangaben kommen rechnerisch (3D Höhe =  $-28,71\text{ }\mu\text{m}$ , 3 D Volumen =  $0,65\text{ mm}^3$ ) lediglich dadurch zustande, dass die Platte sich offensichtlich bei der Aushärtung verzogen hat. Dieser Verzug weist einen Höhenunterschied von insgesamt ca.  $40\text{ }\mu\text{m}$  auf.

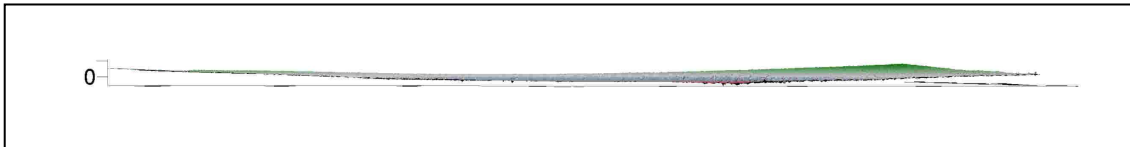


Abbildung 13.12 : Die dreidimensionale Darstellung der Platte im Schnitt zeigt keinerlei Erosion.

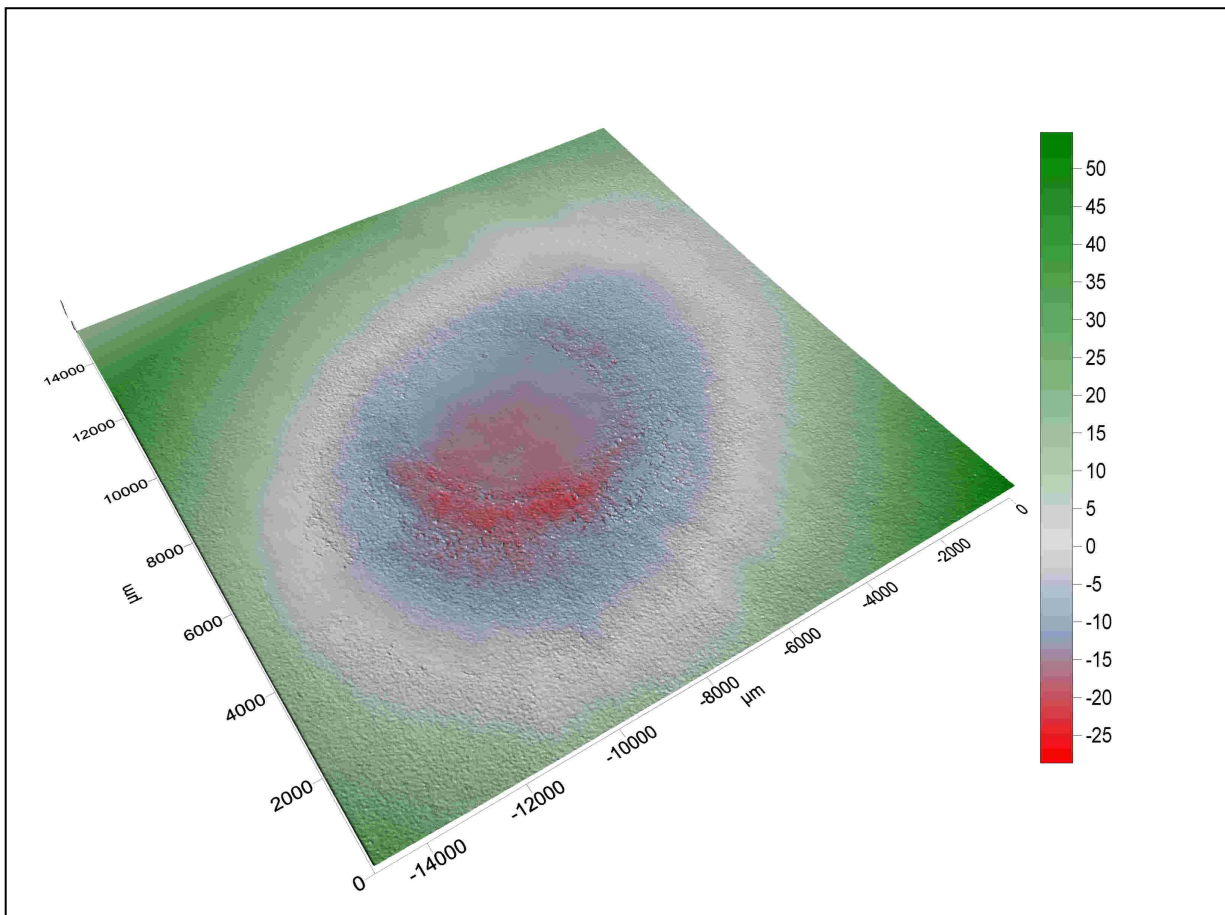


Abbildung 13.13 : Durch die leichte Anrauung der Probe ist die Lage der Zylinderelektrode erkennbar. Eine regelrechte Schädigung, wie bei anderen Prüfkörpern, ist in diesem Stadium jedoch nicht zu erkennen.

## 2.) Füllgrad 60 wt%

Hierbei handelt es sich um DGEBA als Trägerharz welches mit 60 wt% Siliziumdioxid Nanopartikel geliefert wurde. In Kapitel 16 wird die Präparation genauer beschrieben. Bei der gut wärmeleitfähigen Formulierung wird auf die Zugabe einer Härterkomponente verzichtet.

Die Probe wird unter einer Zylinderelektrode nach Kapitel 11.2 elektrisch belastet. Nach 240 Stunden unter Belastung bei 13 kV/mm zeigt die Probe keinerlei feststellbare Erosion. Die mittlere Rauigkeit von  $S_a = 1,89 \mu\text{m}$  liegt im Bereich der üblichen Probekörperqualität.

Lediglich eine leichte Aufrauung im Randbereich des Erosionsgebietes. Dieser Bereich hat einen Durchmesser von ca. 4 mm. 3D Höhen- und Volumenangaben geben den Volumenschwund (3D Höhe 20,26  $\mu\text{m}$ , 3D Volumen -0,17  $\text{mm}^3$ ) auf der Gegenseite der Platte, bzw. Ablösungsstellen vom Kupfersubstrat wieder. Dieser beträgt 20 bis 30  $\mu\text{m}$ .

Visuell lässt sich eine ringförmige Veränderung der Oberfläche erkennen, die aber nicht als Erosion mittels Lasertriangulation nachweisbar ist.

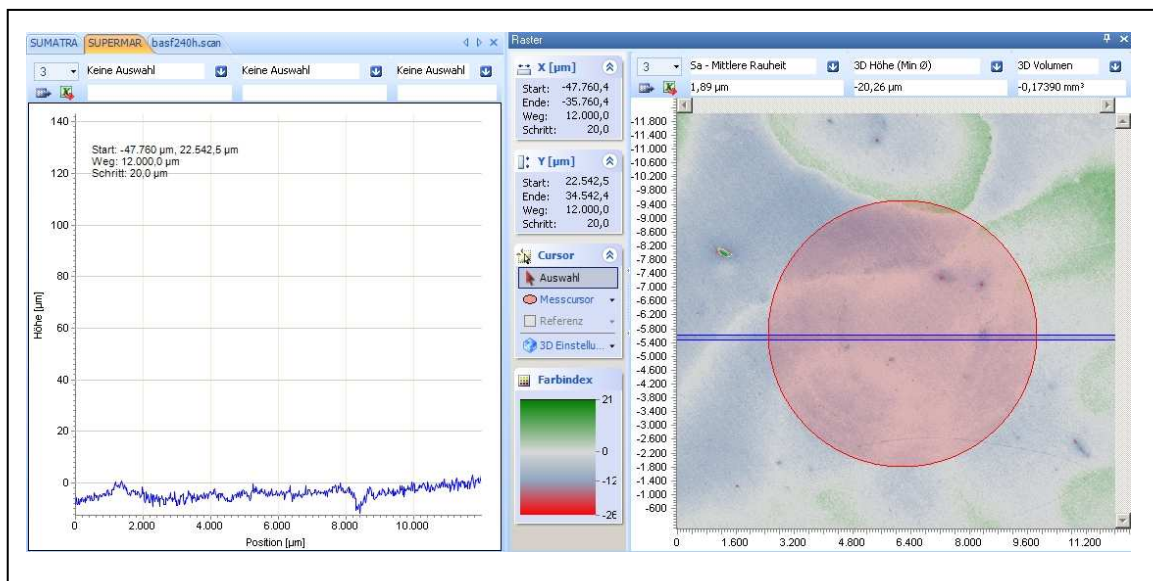


Abbildung 13.14 : Querschnitt durch den Bereich der aufgesetzten Zylinderelektrode.

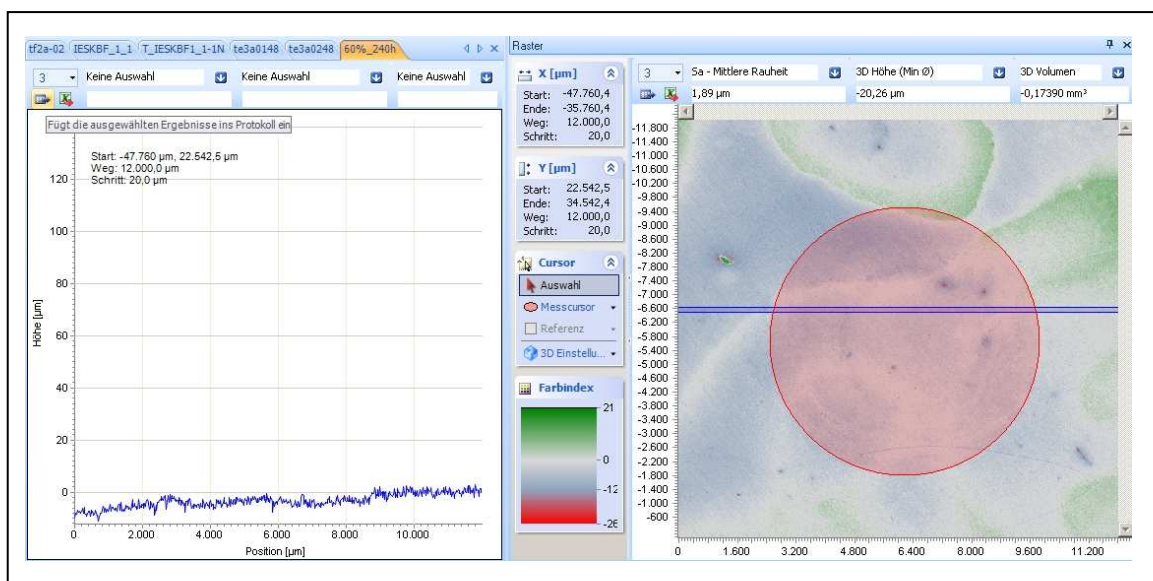


Abbildung 13.15 : Weiterer Querschnitt mit Profil (l.), und Lage des Querschnitts (r.).



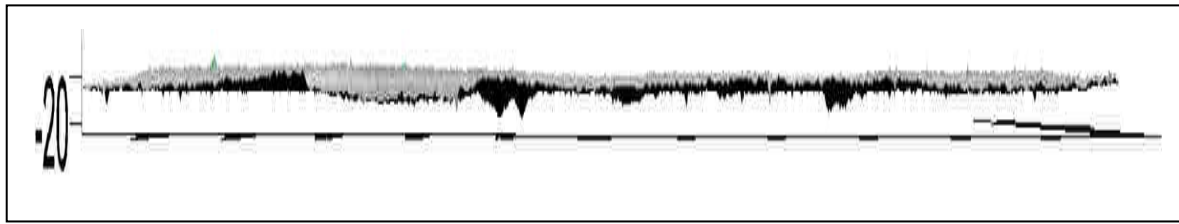


Abbildung 13.16 : 3D-Querschnitt durch den Mittelpunkt. Blick Richtung Vertiefungen. Diese sind höchstwahrscheinlich Messartefakte durch Luftbläschen im Probekörper.

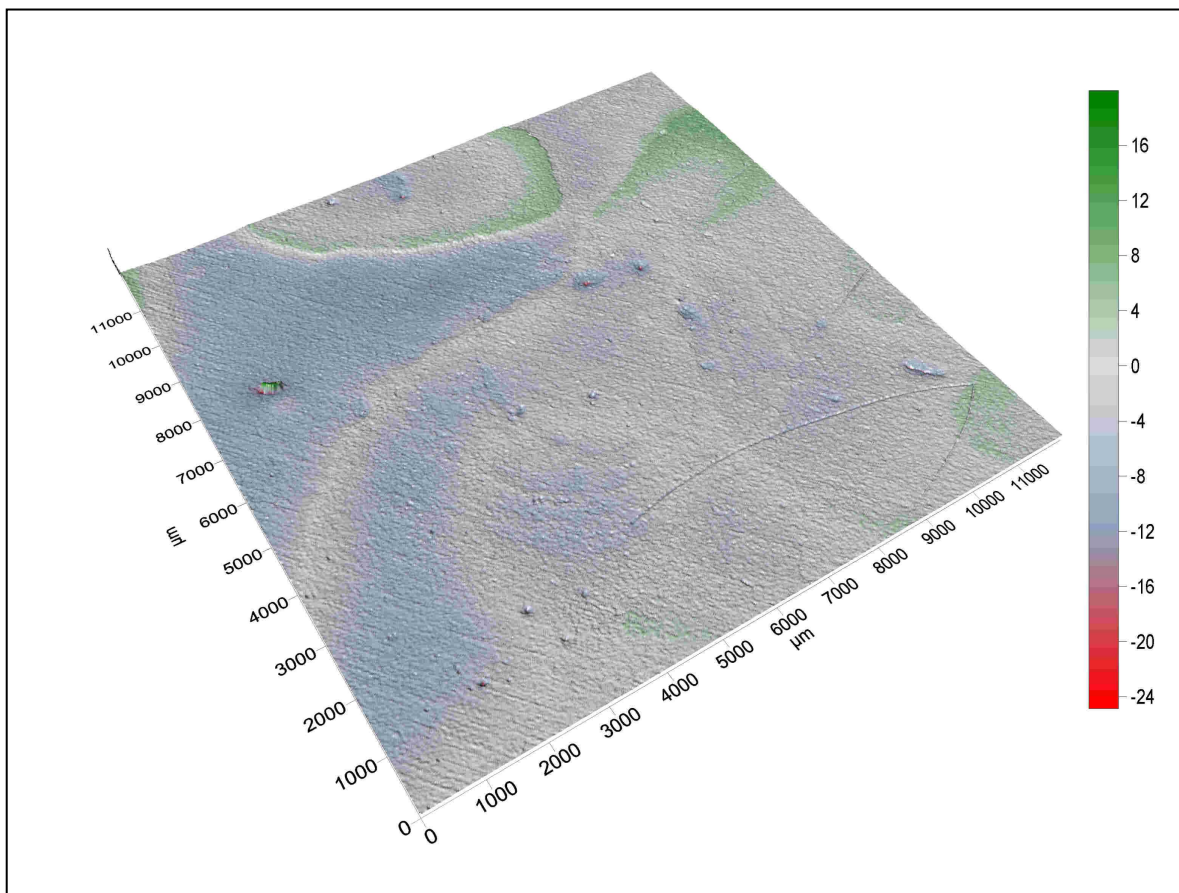


Abbildung 13.17 : 3D-Topografie der Probe. Es sind lediglich Bereiche mit Volumenschwund zu erkennen, die durch Reflexionen an der Grenzfläche Kupfer/Probe geschehen.

Die in den Abbildungen 13.14 bis 13.17 lässt sich ohne Zuhilfenahme von Markierungen kaum der Bereich bestimmen in dem die Zylinderelektrode während des Teilentladungstests auflag. Es lassen sich lediglich einige Ablösungen der Platte vom Substrat erkennen. Einige Vertiefungen stellen Luftblasen dar, die bei dem recht problematischen Verguss des hochviskosen Materials in die Plattenform entstanden sind.

## 13.2 Quasi-homogenes Feld (KIS-Anordnung)

### 13.2.1 Bestimmung von Lebensdauerkurven

Die Untersuchungen von Materialien in der KIS-Anordnung setzen eine elektrische Feldbelastung von mehreren tausend Stunden voraus, um nennenswerte Oberflächenveränderungen registrieren zu können. Die Messreihen können lange genug durchgeführt werden, das es zum Durchschlag aller Proben einer Messreihe kommt. Dabei ist zunächst einmal der Vergleich der elektrischen Festigkeit der beiden Basissysteme interessant. Hier weist das DGEBA-System für diese Anordnung bei höheren Feldstärken eine deutlich höhere Lebensdauer als das DGEBF-System auf.

Dabei ist schon bei einer Belastungsfeldstärke von 15 kV/mm die Lebensdauer um 12 % erhöht, bei 16,25 kV/mm sogar um 32 %.

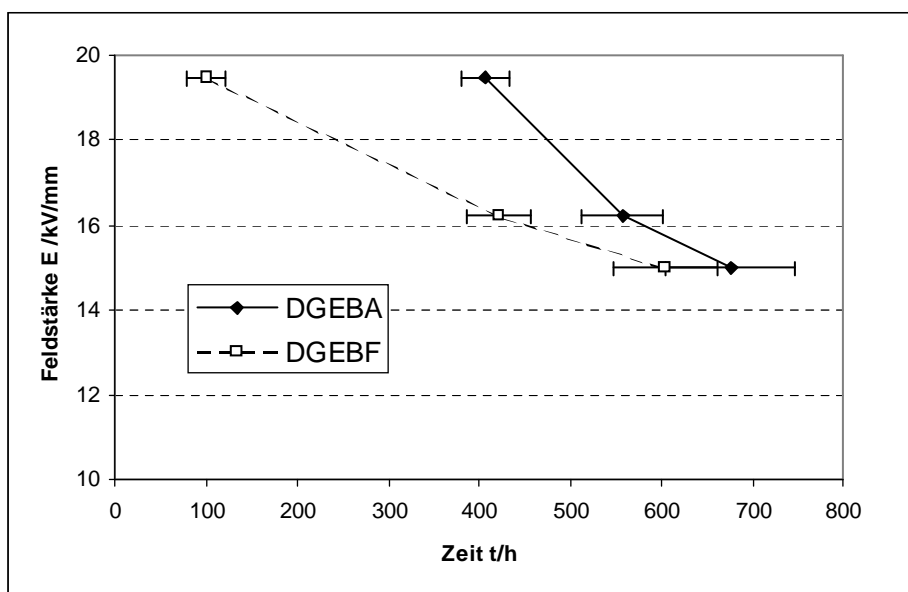


Abbildung 13.18 : DGEBA hatte in diesem Versuch tendenziell höhere Durchschlagszeiten aufzuweisen als DGEBF. Sie sind bei einer Belastungsfeldstärke von 15 kV um 12% höher und bei 16,25 kV um 32% höher als bei DGEBF.

Dabei ist aufgrund der Lage der Messpunkte das Ergebnis als signifikant zu bezeichnen und DGEBA für Isolationssysteme zu bevorzugen. In weiteren Arbeiten ist zu ermitteln, ob durch die



zusätzlichen Methylgruppen eine Steigerung der elektrischen Festigkeit zu erwarten ist und, ob sich auf diese Weise eine Struktur-Eigenschaftskorrelation herstellen lässt.

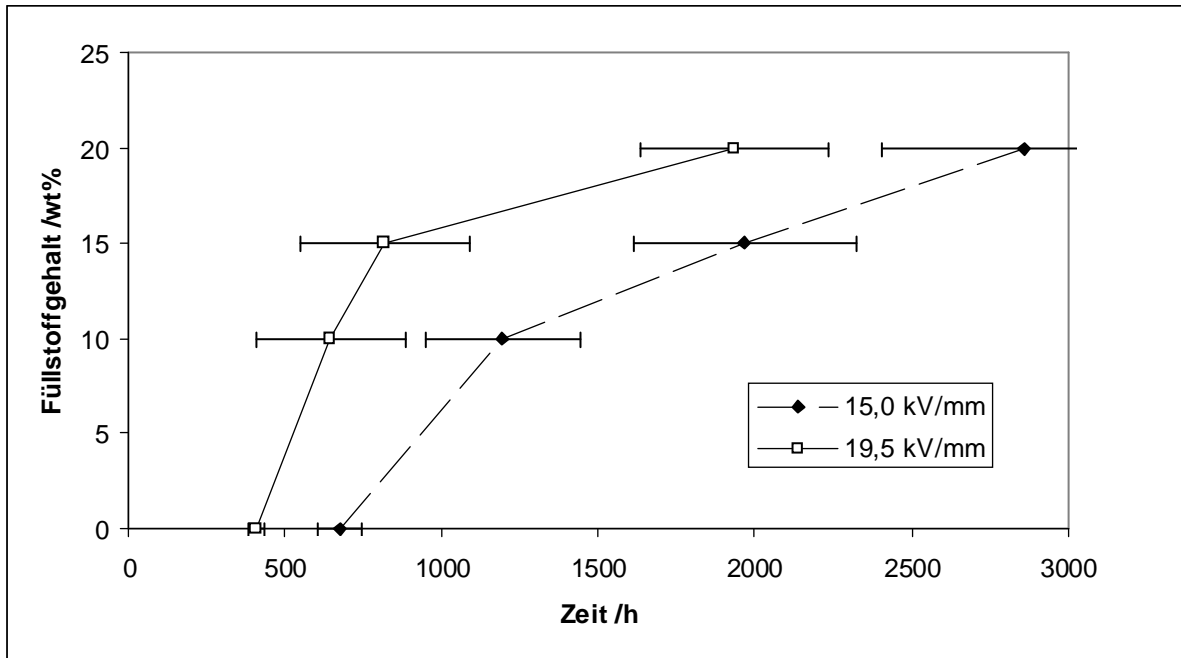


Abbildung 13.19 : Abhängigkeit der Lebensdauer von Füllstoffanteil und Belastungsfeldstärke.

Darüber hinaus hat die Anwesenheit eines Nanofüllstoffes erhebliche Auswirkungen auf die Lebensdauer des Probekörpers. Für den Fall des Basissystems DGEBA wurden die Füllstoffkonzentrationen von null bis zu zwanzig Masseprozent variiert. Als Füllstoff wird nanodisperses  $\text{SiO}_2$  eingesetzt. Oberhalb dieser Füllstoffkonzentrationen konnte der Durchschlag bei 5000 h Belastung im elektrischen Feld nicht erreicht werden. Für Füllungen unterhalb dieses Wertes ergibt sich die Darstellung aus Abbildung 13.19.

In der logarithmischen Darstellung in Abbildung 13.20 ergeben sich für die zwei gewählten elektrischen Feldbelastungen zwei gerade verlaufende Trendlinien. Die Lebensdauern liegen ohne Füllstoff bei 400, bzw. 675 h. Die Lebensdauerkurve für 19 kV/mm liegt dabei mit steigendem Füllstoffgehalt immer rund 40 % unterhalb der zu 15 kV/mm gehörenden Trendlinie.

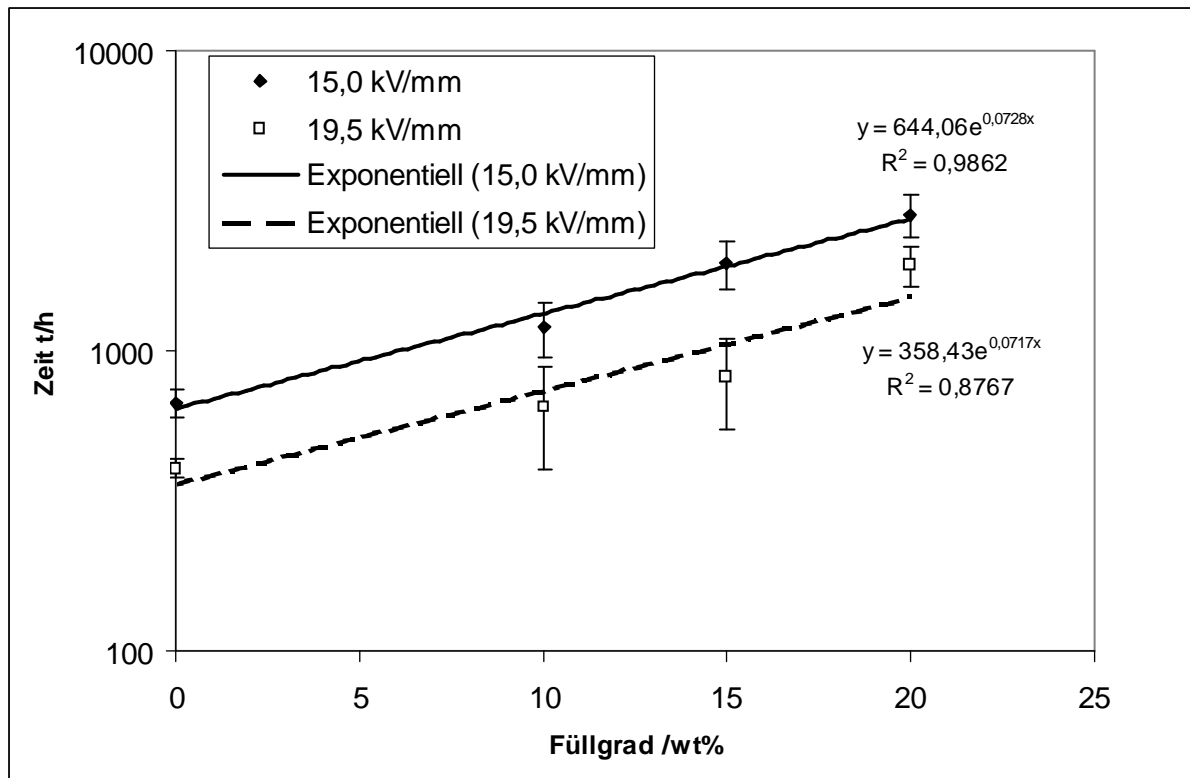
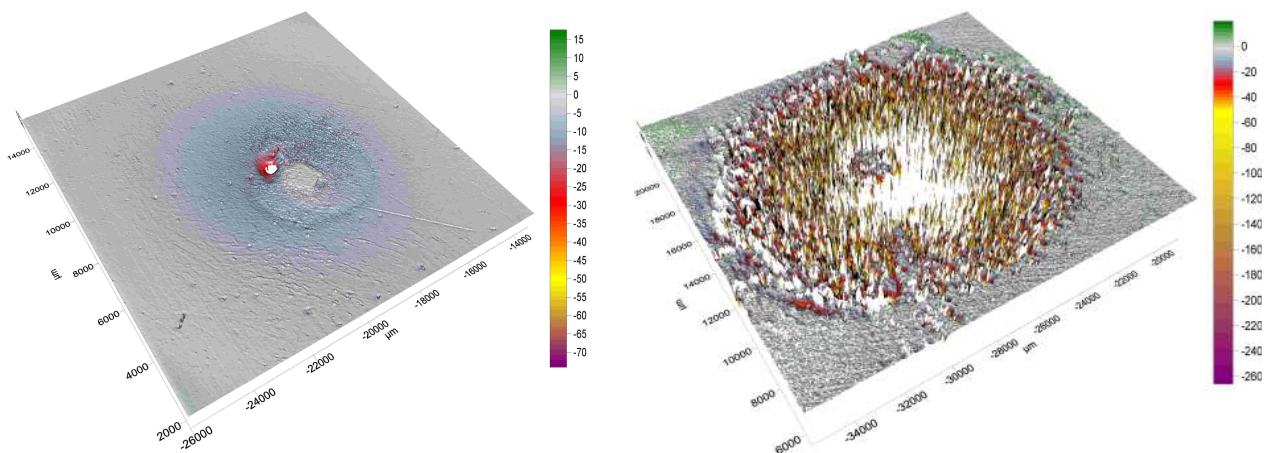


Abbildung 13.20 : Lebensdauer in Abhängigkeit von Füllgrad und elektrischer Feldbelastung.

### 13.2.2 Unterscheidung der Versagensmechanismen

Wie Kapitel 6 ausführlich schildert, ist die bis zur Zerstörung der Isolierung verstrichene Zeit ein Kriterium zur Unterscheidung der Versagensmechanismen. Der elektrische Durchschlag findet dabei in einem Zeitbereich von 0...100 h statt, der Erosionsdurchschlag geschieht hingegen bei wesentlich höheren Alterungszeiten von 700...1000 h.



Der elektrische Durchschlag (l.) wird durch eine Überhöhung des elektrischen Feldes im Bereich einer Fehlstelle verursacht, die nur zufällig direkt unterhalb einer Elektrode liegen kann. Solche Fehlstellen können Lunker oder Spannungen durch fehlerhafte Aushärtung des Probekörpers sein. Für diesen Schädigungsmechanismus ist die enge lokale Eingrenzung kennzeichnend. Hier handelt es sich um einen Durchschlag eines ungefüllten BFDGE-Systems nach 46 h. Dabei entsteht ein ausgerundeter, röhrenförmiger Kanal mit einem Durchmesser von 1 mm. Ein Erosionsdurchschlag (r.) zeigt einen großflächigen rotationssymmetrischen Materialabtrag am Ort des höchsten elektrischen Feldes direkt unter der Kugelelektrode. Durch die Erosion verringert sich die Materialstärke schließlich so entscheidend, dass nach einer bestimmten Alterungszeit das übriggebliebene Material in einem Wärmedurchschlag kollabiert. Dies geschieht hier nach ca. 600 h. (Angelegte Spannung:  $U_{\sim} = 16,25$  kV, Schlagweite  $d = 1,25$  mm, elektrische Feldstärke  $E = 13$  kV/mm.)

### 13.3 Inhomogenes Feld (NIS-Anordnung)

Tests in dieser Anordnung werden bei 13 kV und 1,5 mm Plattendicke, also einer Feldstärke von 8,67 kV/mm durchgeführt. Die Belastungsdauer beträgt jeweils 2000 h Stunden. Dabei zeigt sich für die drei Kenngrößen Rauigkeit, Erosionstiefe und erodiertes Volumen die deutlichste Wirkung bereits bei 10 % Füllstoff. Mit höherem Gehalt an Nanopartikeln zeigt sich zwar noch eine Tendenz, jedoch ist diese aufgrund der überlappenden Fehlerbalken nicht signifikant zu nennen.

Die mittlere Rauigkeit  $S_a$  verringert sich von Anfangs 20  $\mu\text{m}$  auf 3  $\mu\text{m}$  um sich bis zu einem Füllstoffgehalt von 26 Gew.-% lediglich um weitere 1,5  $\mu\text{m}$  zu verringern.

Ganz ähnlich verhält sich die Erosionstiefe, welche sich im ersten Schritt von -130  $\mu\text{m}$  auf -28  $\mu\text{m}$  verringert und bei Zugabe von weiteren 16 % Füllstoff auf -15  $\mu\text{m}$  verringert.

Das erodierte Volumen zeigt eine Verringerung des erodierten Volumens von 1,1 auf 0,3  $\text{mm}^3$  nachdem 10 Gew.-% Nanopartikel zugegeben werden, um dann bei 26 Gew.-% nur noch 0,14  $\text{mm}^3$  zu zeigen. Der etwas gemäßigte Verlauf der Volumenkurve, der auch bei höheren Füllgraden noch gerade eine signifikante Wirkung zeigt legt nahe, dass sich neben der Erosionstiefe auch das Erosionsgebiet verringert und bei höheren Füllgraden auch die Wirkung tangentialer Entladungskomponenten stärker gebremst wird und somit das Schädigungsgebiet eingegrenzt wird. Dieser Effekt bremst auch die Propagation der Erosion durch Teilentladungen im Volumen des Formkörpers, da hier zum Herauslösen des Partikels nicht nur senkrechte Komponenten einer elektrischen Entladung, sondern auch parallele Entladungskomponenten nötig sind.

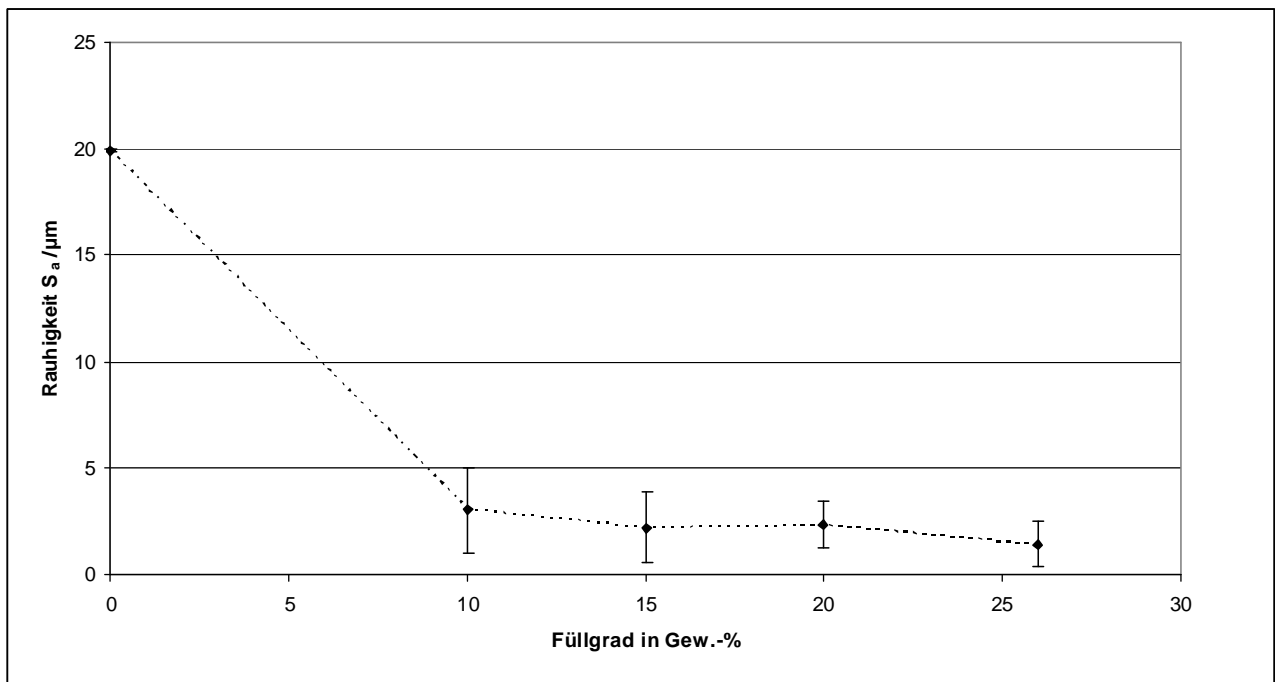


Abbildung 13.21: Diagrammdarstellung der Rauigkeit in Abhängigkeit des Füllgrades.

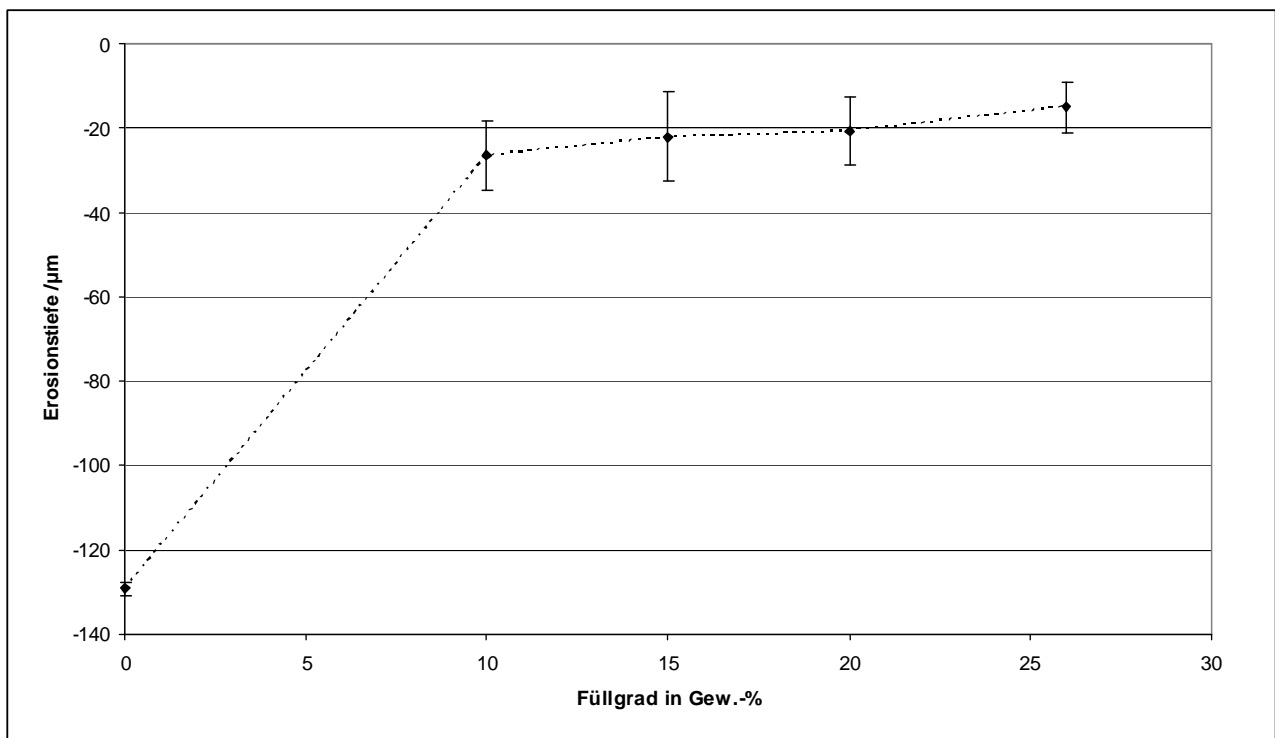


Abbildung 13.22: Diagrammdarstellung der Erosionstiefe in Abhängigkeit des Füllgrades.

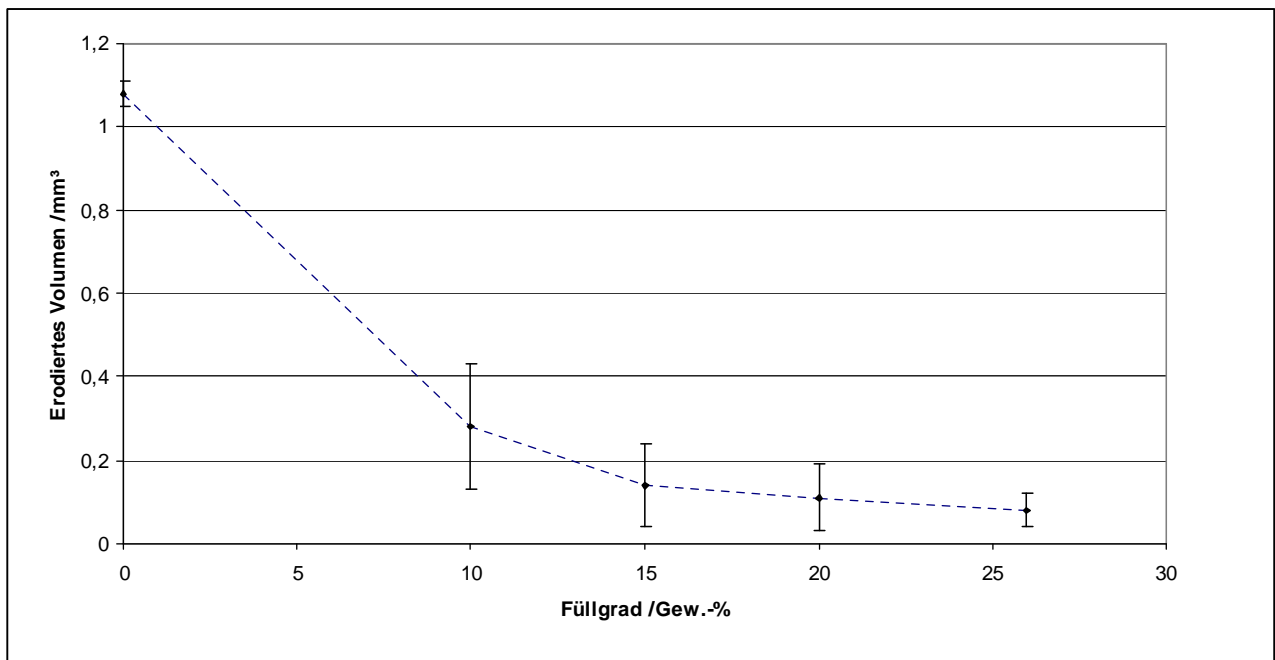


Abbildung 13.23: Diagrammdarstellung des Volumens in Abhängigkeit des Füllgrades.

## **14 Wärmeleitfähige Formulierungen**

### **14.1 Rheologie von Nanopartikeln**

Nanopartikuläre Füllstoffe können gerüstartige dendritische Strukturen ausbilden. Je kleiner die Korngröße, dass heißt je mehr Oberfläche ein Partikel aufweist, umso stärker können interpartikuläre Wechselwirkungen auftreten und so die Bildung von Agglomeraten verursachen. Deren Ausprägung fällt im Hinblick auf Größe und Zusammenhalt in Abhängigkeit der Matrixmaterialien unterschiedlich deutlich aus. Die Neigung zur Agglomeration hängt ebenso entscheidend von der Funktionalität der Oberflächen ab, also der Art der Wechselwirkungen. Am Beispiel von Siliziumdioxid kann dies kurz erläutert werden. Diese haben grundsätzlich alkoholisch funktionalisierte Oberflächen über die unmittelbar benachbarte Primärpartikel eine oder mehrere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Derlei interpartikuläre Bindungen können durch gezieltes Einbringen von Energie wieder aufgebrochen werden.

### **14.2 Nanopartikel**

Zur Einarbeitung von Nanopartikeln in eine Reaktionsharzmatrix stehen verschiedene Methoden zur Verfügung.

Selbst eine einfach gestaltete Route unter Zuhilfenahme eines Lösemittels ist dabei nach dem Pflichtenheft nicht erwünscht.

### **14.3 Verfahren und Hilfsmittel zur Deagglomeration**

Dem eigentlichen Dispergierprozess pulverförmiger Füllstoffe muss das Einrühren vorgeschaltet werden. Dies kann zum Beispiel mit Hilfe eines Rührers mit Zahnscheibe von sorgfältig gewählter Größe geschehen. Das Einrühren ist zu dem Zeitpunkt abgeschlossen, zu dem

- eine makroskopische Homogenität und
- eine stabile Viskosität

eingestellt sind. Anschließend kann ein weiterer Prozess durchgeführt werden, der eine Verkleinerung der Agglomerate herbeiführt und dabei eine statistische Verteilung in der Matrix bewirkt. Dabei sind Aufbruch der dendrimeren Strukturen bis zum Einzelteilchen und die zeitgleiche Umhüllung mit Harz zur Verhinderung einer Rückbildung der Agglomerate der Idealfall. Mit Hilfe eines normalen Dispergators ist dies in aller Regel nicht zu erreichen.

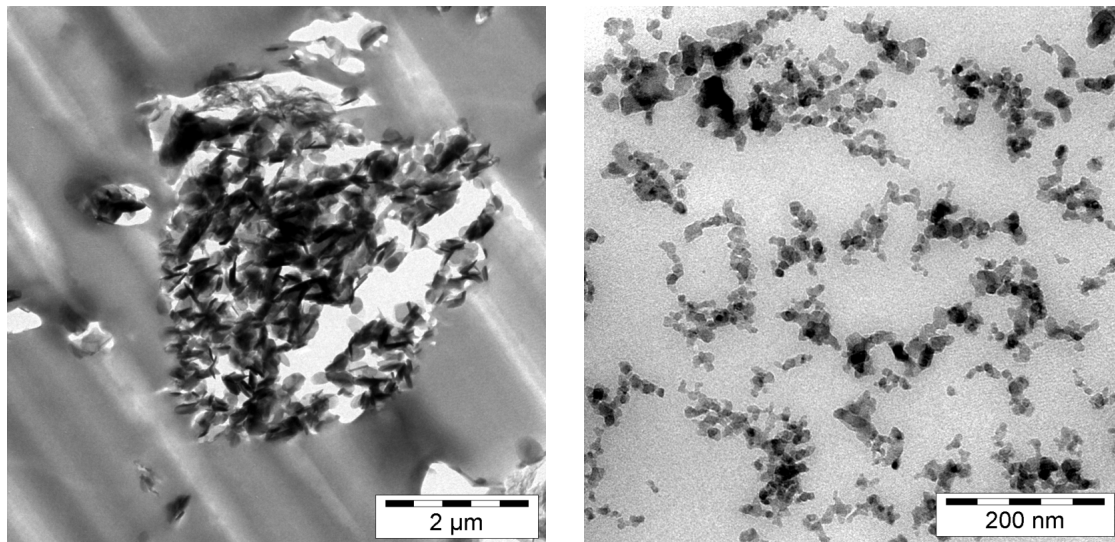


Abbildung 14.1: Agglomerierte Partikel aus plättchenförmigen hexagonalem Bornitrid (l.) und agglomerierte dendrimertartige Nanopartikel aus Aluminiumoxid (r.).

Im Folgenden werden einige alternative Methoden dargestellt und bewertet, welche das Potential zu einer weiteren Verringerung der Korngrößen mit sich bringen. So kann bei genauer Einstellung aller Parameter und entsprechend der Wahl der Partikel eine statistische Verteilung und eine Vermahlung in Strukturen mit einer Ausdehnung von  $< 100$  nm erzielt werden.

Es muss berücksichtigt werden, dass bei den im Folgenden beschriebenen Methoden eine Vielzahl an Parametern eingestellt und optimiert werden müssen. Unter Umständen kann sich je nach gewähltem System auch die eine oder die andere Methode als praktikabler und vorteilhafter herausstellen. An dieser Stelle können daher nur wenige Methoden exemplarisch dargestellt werden und Ihre Vor- und Nachteile kurz diskutiert werden

## 14.4 Ultraschall

Eine Möglichkeit zur Einarbeitung von Materialien stellt der Einsatz einer Ultraschallsonotrode dar. Der Test kann dabei nur mit dem Basisepoxid durchgeführt werden.

Verwendet wird ein Ultraschallprozessor für den Industrieinsatz der Firma Dr. Hielscher GmbH vom Typ UIP 250 mit einer Nennleistung von 250 W und einer um  $\pm 1$  kHz regelbaren Arbeitsfrequenz von 24 kHz. Die maximale Amplitude beträgt 250  $\mu\text{m}$ . Die Leistung ist über einen Bereich von 20 bis 100 % stufenlos regelbar. Zusätzlich ist die Einstellung eines Pulsbetriebs von 0,1/s bis 1/s möglich.

Die Zugabe von Anhydrid bewirkt unter einer derartigen Energiezufuhr schon ein Aushärten des Materials.

Im Dissolver werden 140,5g Alu 65 in 200g Bisphenol-F-diglycidylether (EP 158) bei 70°C vordispersiert. Dies entspricht 10 Vol% Aluminiumoxidpartikel in der endgültigen Formulierung.

Der Ultraschallprozessor wird von einem Stativ gehalten und mit der Sonotrode während der Behandlung in die Mischung eingetaucht. Die eigentliche Sonotrode besitzt dabei eine Grundfläche mit einem Durchmesser von 14 mm. Die Mischung wird dabei auf einer Temperatur von 70°C gehalten und mit 1000 U/min. gerührt. Im zeitlichen Abstand von 600 s werden dem Behälter Proben zur Messung der Viskosität entnommen. Dabei wird ohne Taktung der Sonotrode gearbeitet. Der Betrieb erfolgt mit der maximalen Leistung von 250 W und 100% Amplitude bei einer Frequenz von 24000 Hz. Die je Messintervall eingebrachte Arbeit wird im Testprogramm mit  $> 200$  W angegeben.

Nach der Zugabe des Aluminiumoxids werden die Viskositäten am Ares Rheometer mit einer Platte/Platte-Geometrie, Durchmesser 50 mm, einem Spaltabstand von 0,3 mm und mindestens 20 Messpunkten/Dekade bei 70°C nach fortschreitender Weiterbehandlung der Mischung gemessen.

EF2-1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ist vollständig mittels Dissolver eingerührt
EF2-2	Mischung 1,5 h gerührt
EF2-3	10 min. Behandlung mit Sonotrode
EF2-4	20 min. Behandlung mit Sonotrode
EF2-5	30 min. Behandlung mit Sonotrode
EF2-6	40 min. Behandlung mit Sonotrode
EF2-7	60 min. Behandlung mit Sonotrode



Alle Proben werden vor der Viskositätsmessung entgast und im Falle von Wiederholungsmessungen wieder neu auf die Messeinheit aufgebracht.

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 14.2 dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass sich die Viskosität der Proben über die Scherrate und über die Behandlungsdauer erniedrigt.

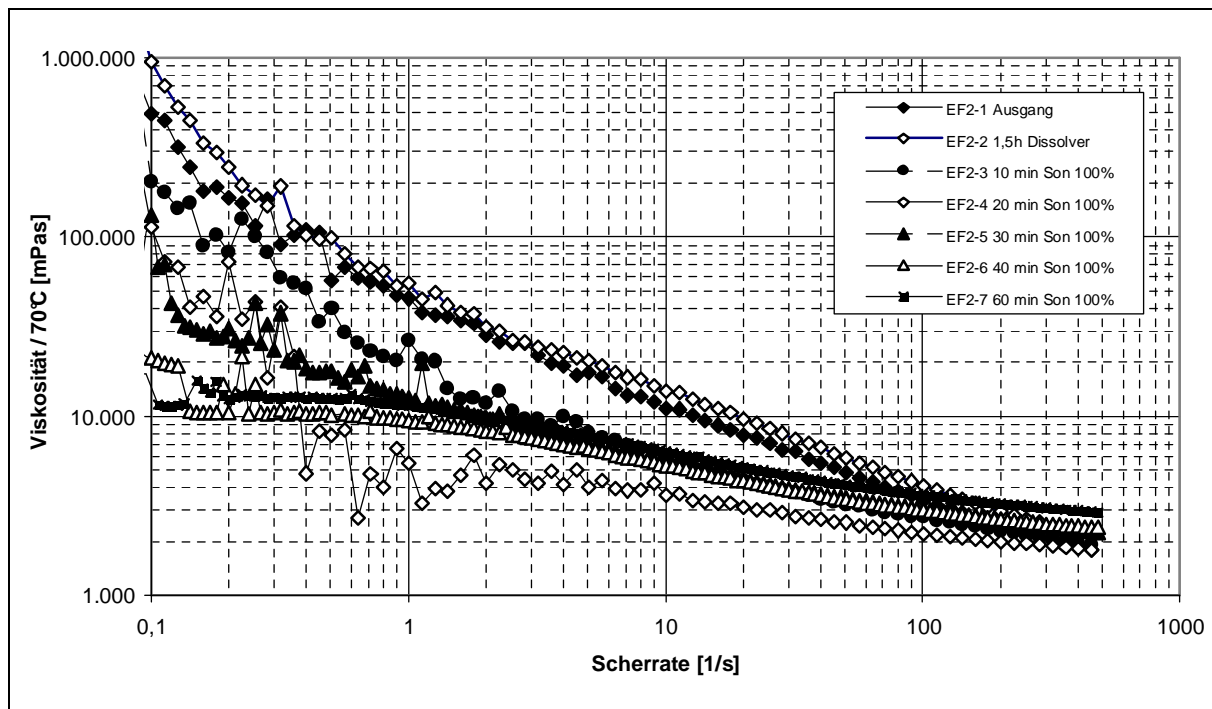


Abbildung 14.2: Verringerung der Viskosität bei mittleren und niedrigeren Scherraten bei Einarbeitung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln in die Basisharzformulierung.

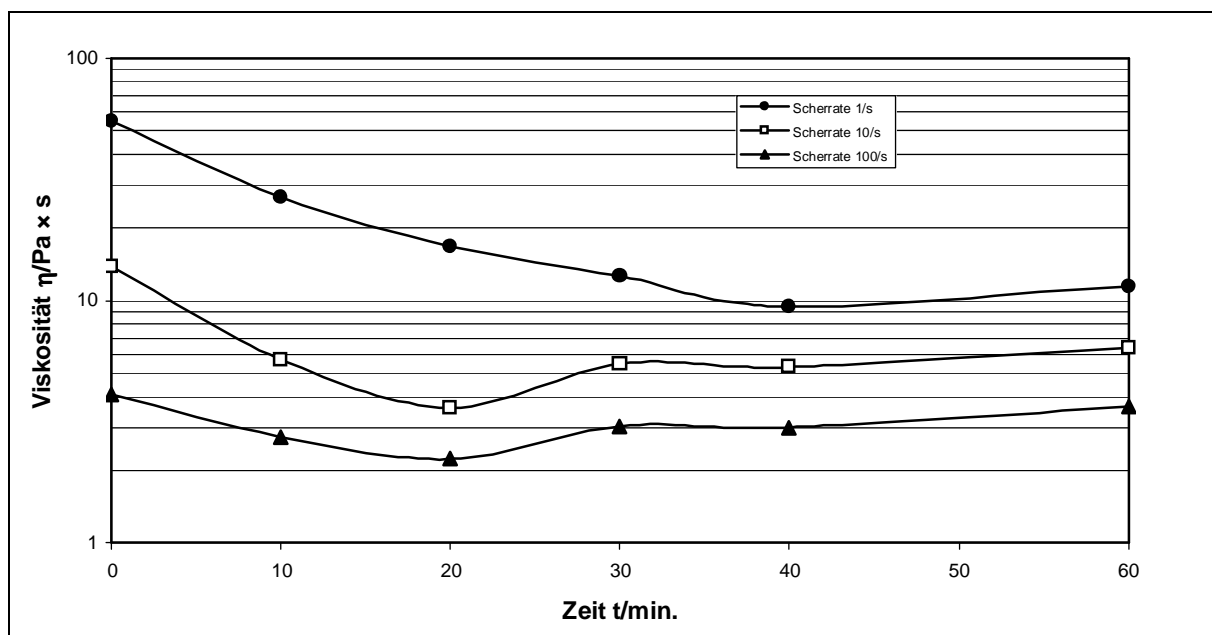


Abbildung 14.3: Verringerung der Viskosität bei mittleren und niedrigeren Scherraten bei Einarbeitung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln in die Basisharzformulierung.

Eine differenziertere Aussage liefert Abbildung 14.3. Hier wird der Viskositätswert in Zeitabhängigkeit für diskrete Scherraten abgetragen. Dabei zeigt sich ein deutliches Minimum nach einer Bearbeitungszeit von 20 Minuten. Danach steigt die Viskosität unter Ausbildung einer kleinen Schulter in der Kurve wieder an.

Da auch die Harzmatrix selbst unterhalb der wirksamen Sonotrodenfläche im Rührvorgang entlanggeführt wird, nimmt sie selbst einen großen Teil der zugeführten Energie auf. Die Zahl der zur Verfügung stehenden Epoxidgruppen wird dadurch verringert, je länger die Sonotrode auf die Mischung einwirkt.

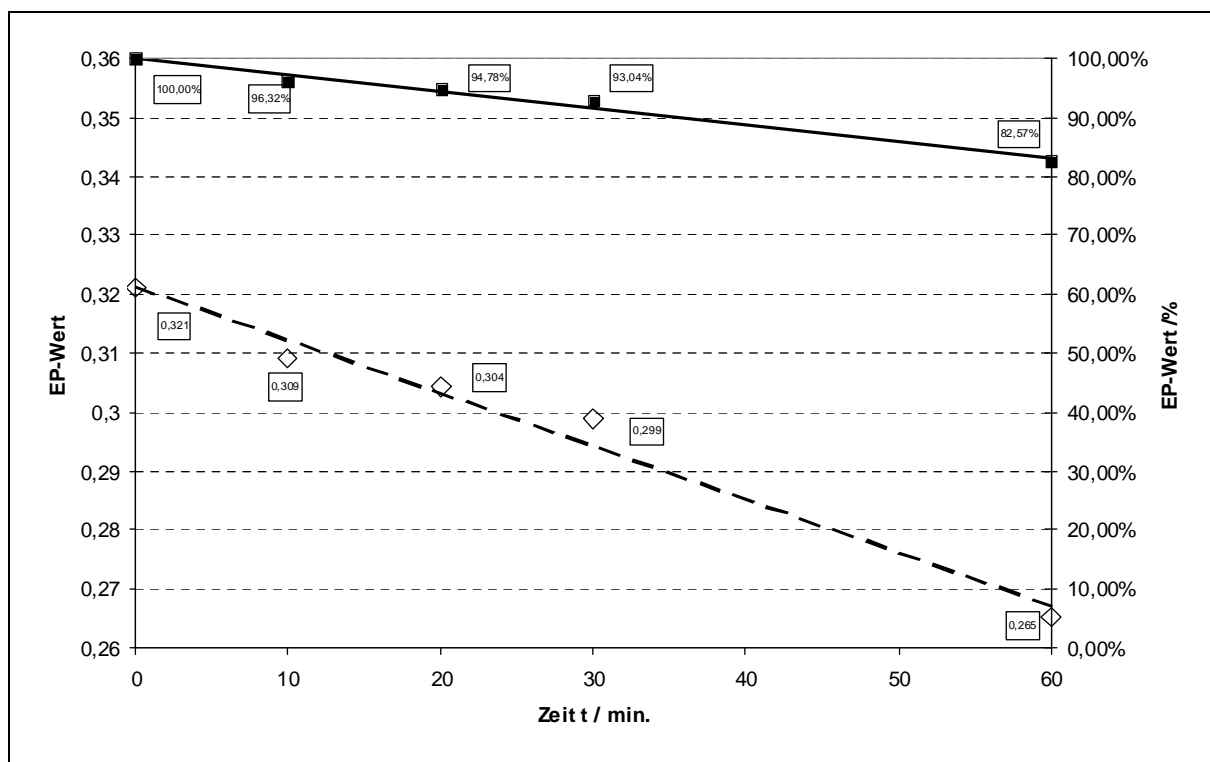


Abbildung 14.4: In Abhängigkeit von der Bearbeitungsdauer nimmt der Epoxidwert erheblich ab. Das Epoxidharz unterliegt durch die Ultraschallbearbeitung hoher Alterung..

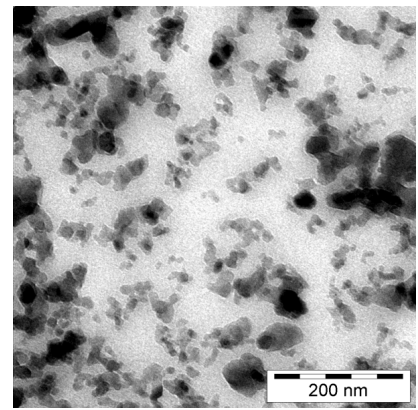
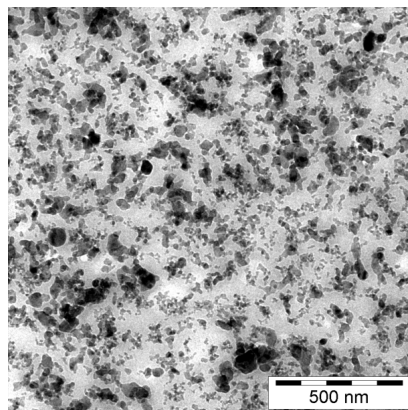
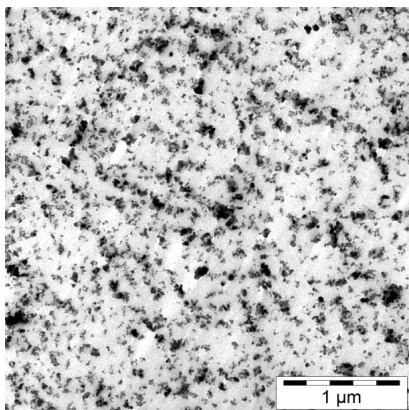


Abbildung 14.5: Agglomerierte Nanopartikel aus Aluminiumdioxid in verschiedenen Auflösungsstufen.

Durch die Verringerung der Anzahl an Epoxidfunktionalitäten und einer einhergehenden dunkelbraunen Verfärbung des Basisharzes ist von einer Qualitätsminderung des Endproduktes auszugehen. Ferner sind die agglomerierten Nanostrukturen nach einer Stunde Bearbeitungszeit noch nicht vollständig aufgelöst. Es zeigen sich noch viele kettenartige, sowie Haufenstrukturen. So ist die direkte Einarbeitung von Nanopartikeln mittels Ultraschallsonotrode sicher nicht zielführend.

## 14.5 Perlmühle

Als weiteres Verfahren zur Partikeleinarbeitung kann die Perlmühle Verwendung finden. Dabei wird das bereits gefüllte Harz durch einen mit Kugeln gefüllten Behälter geführt. Durch die Prallwirkung werden die zwischen zwei Kugeln befindlichen Agglomerate zerschlagen. Für den Betrag der kinetischen Energie einer Kugel gilt dabei

$$E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Diese beträgt bei einem Perlendurchmesser von einem Millimeter 198 mW ( $v = 10 \text{ m/s}$ ). Bei einer Perle von 0,4 mm Durchmesser sinkt sie auf 13 mW ( $v = 10 \text{ m/s}$ ). Um den gleichen Energiegehalt zu erzielen, wie bei einer Perle mit  $d = 1 \text{ mm}$  muss die Umfangsgeschwindigkeit auf 108 m/s gesteigert werden.

Tabelle 14.1: Einzustellende Parameter bei der Materialverarbeitung mittels Perlmühle.

Maschine	Formulierung
<ul style="list-style-type: none"> <li>Leistungseintrag</li> <li>Perlendurchmesser</li> <li>Spez. Dichte der Perlen</li> <li>Perlenfüllgrad</li> <li>Umfangsgeschwindigkeit</li> <li>Verweilzeit in der Mahlkammer</li> <li>Anzahl der Passagen</li> <li>Mahldauer</li> <li>Arbeitstemperatur</li> <li>Mühlentyp</li> <li>(Mahlkammerabmessungen, usw.)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Art und Komponenten der Suspension</li> <li>Dispergierhilfsmittel</li> <li>Füllgrad bzw. Partikelkonzentration</li> <li>Oberflächengröße der Partikel</li> <li>Viskosität</li> </ul>

Darüber hinaus ist zu beachten, dass eine Reihe der genannten Einflussgrößen über die Verfahrensdauer veränderlich sind.

Die dem System zugeführte Rührleistung errechnet sich aus der Drehzahl  $n$  des mahlenden Rotors und dem an ihm erzeugten Drehmoment  $M$  nach der Gleichung

$$P = 2n \cdot \pi \cdot M$$

Je höher die Energiedichte, desto größer die Wahrscheinlichkeit der Zertrümmerung von Nano-Agglomeraten. Die Zufuhr hoher Energien bedeutet auch hier die Gefahr einer Braunfärbung und einer Verringerung des Epoxidwerts bei längerer Verarbeitung.

Der Gebrauch einer Perlmühle setzt niedrige Viskositäten und sukzessive Zugabe des Füllstoffs in kleinen Mengen voraus.

**Parameter :**

60 % Perlenfüllung (40 ml)

Volumenfüllgrad 3,75%

Aluminiumoxid

Rührgeschwindigkeit 1400/min.

1,5 kg EP-Harz

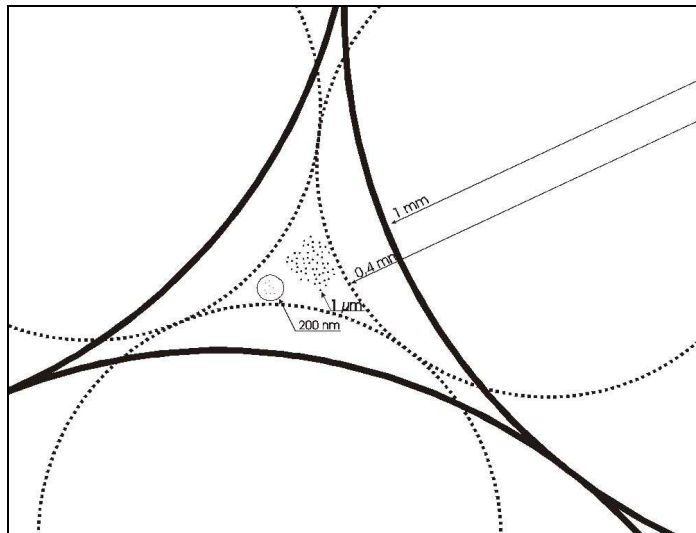


Abbildung 14.6: Verarbeitungsparameter für einen Test der Perlmühle und Gegenüberstellung der Größenverhältnisse .

Für einen Versuch zur Einarbeitung werden mit Cer stabilisierte Kugeln aus Zirkonoxid mit einer Größe von 0,4 bis 0,7 mm verwendet.

Es wird eine direkte Einarbeitung des Füllstoffes in das Basisharz, unter Abwesenheit des Härters versucht. Der pulverförmige Nano-Füllstoff wird vor der Anwendung der Perlmühle mit Hilfe eines Dissolvers bis zur Homogenität der Mischung eingerührt.

In einem Test ergibt sich für eine 3,75 Volumenprozent Nano-Aluminiumoxid enthaltende Mischung eine Verringerung der Viskosität von 950 mPa·s auf 500 mPa·s nach einer Stunde und

schließlich 280 mPa·s nach zwei Stunden Bearbeitungszeit bei einer Scherrate von 100/s erreicht wird. Das Ergebnis ist in Abbildung 14.7 wiedergegeben.

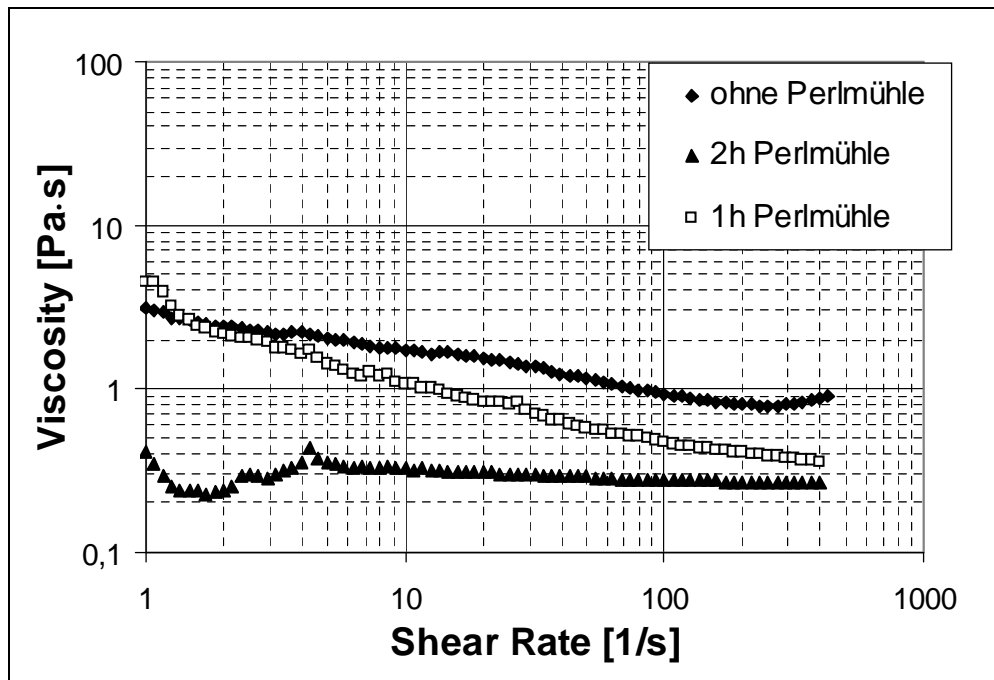


Abbildung 14.7: Das Ergebnis einer zweistündigen Behandlung von mit Aluminiumoxid gefülltem Reaktionsharz. Die Viskosität wird dadurch bis auf 280 mPa·s verringert.

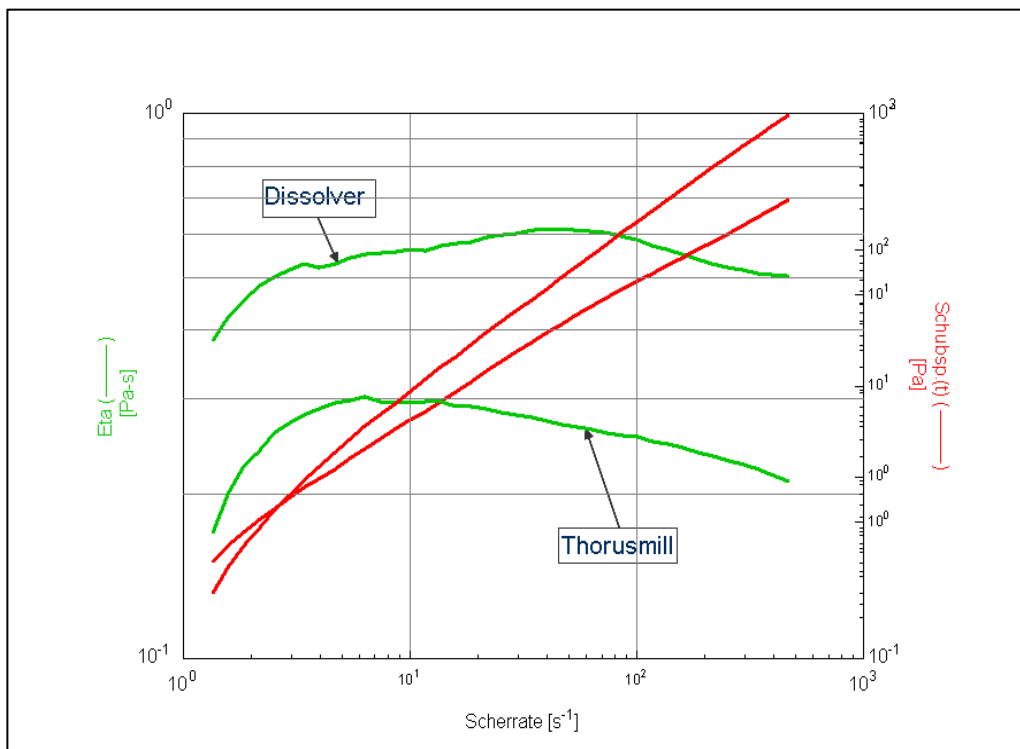


Abbildung 14.8: Der Vergleich von Einarbeitung mittels Perlmühle und Einarbeitung mittels Dissolver anhand von 5 Volumenprozent Aluminiumoxid im Basisharz zeigt eine deutliche Verringerung der Viskosität nach vergleichbarer Einarbeitungszeit durch den Einsatz der Perlmühle.

Abbildung 14.8 zeigt die Viskosität nach 1,5 Stunden Einarbeitung von fünf Prozent nanopartikulärem Aluminiumoxid. Durch den Einsatz der Perlmühle liegt die Viskosität der Formulierung über dem gemessenen Scherratenbereich zwischen 200 bis 300 mPa·s niedriger als bei der Einarbeitung mittels Dissolver.

Dabei muss sorgfältig auf die Temperierung geachtet werden, da bei Einsatz zu großer Drehzahlen, d.h. zu hoher Energien, eine übermäßige Erhitzung der Harzformulierung eintritt, die zur Zerstörung der Harzformulierung führen kann.

Die Viskosität der Mischungen aus diesem Test verändert sich innerhalb eines Jahres nicht.

Eine vollständige Deagglomeration wird auch unter Zuhilfenahme der Perlmühle nicht erreicht. Dies wird in Abbildung 14.9 deutlich. Auch hier zeigen sich noch einige kettenartige oder Haufenstrukturen in der TEM-Analyse.

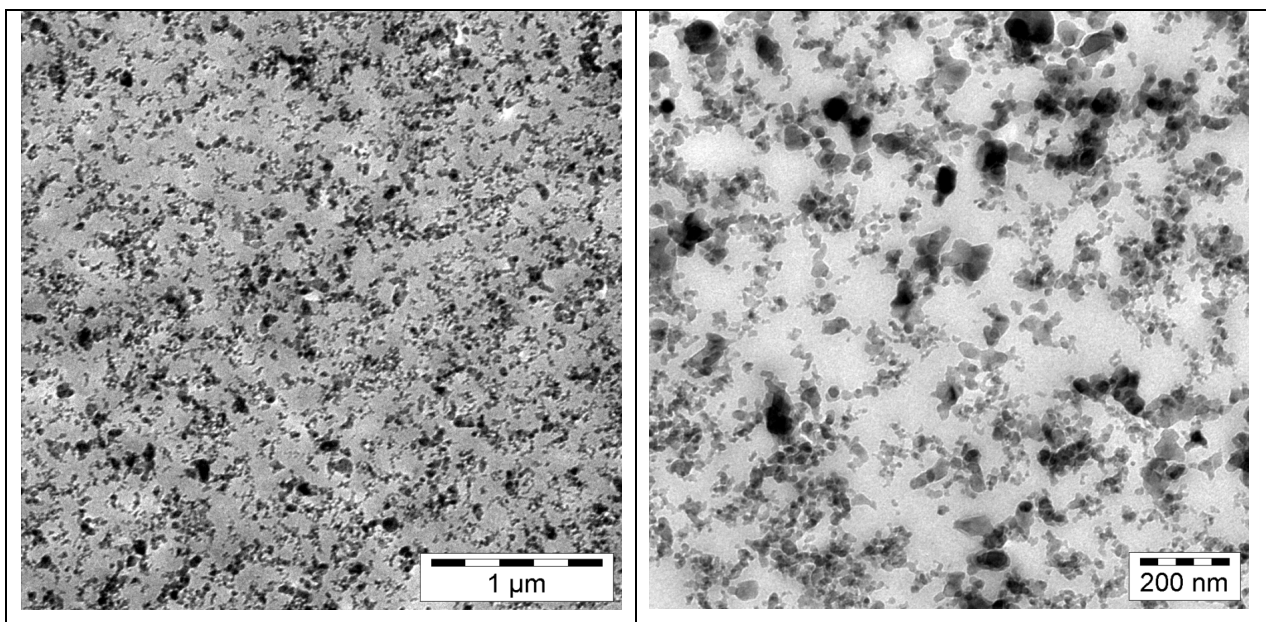


Abbildung 14.9: Auch beim Einsatz einer Perlmühle bleiben diverse Agglomerate die bandartige oder haufenartige Strukturen zurück. Einzeln vorliegende verteilte Strukturen sind nicht zu erkennen.

## 14.6 Fazit

Jede der vorgestellten Methoden bewirkt eine Verkleinerung der Agglomerate und setzt die Viskosität der Formulierung herunter. Diese zeigt üblicherweise einen thixotropen Verlauf. Die bei einer Verarbeitungstemperatur von 70°C zusätzlich durch die jeweilige Methode eingebrachte Energie bedingt, dass die Formulierung ohne Härter gefüllt werden muss. Es muss beachtet werden, dass eine vollständige Auflösung der Agglomerate nicht erreicht werden kann.

Der thixotrope Charakter der Formulierung begünstigt die Stabilität der Mischungen, eine Sedimentation der Teilchen tritt bei Korngrößen unterhalb 1  $\mu\text{m}$  nicht auf (s. Anhang Kap. 20).

Weiter sei erwähnt, dass eine eigenständige Einarbeitung eine definierte Konditionierung der Nanopulver voraussetzt. Denn die elektrischen Eigenschaften des Komposits hängen schließlich auch vom Feuchtigkeitsgehalt der eingesetzten Füllmaterialien ab.

Im Ergebnis zeigt sich jedoch auch, dass die Wahl der Einarbeitungsparameter sehr vielschichtige Möglichkeiten zulässt. Dabei wird in jedem Fall das vorliegende Basisharz als Trägermedium während der Verarbeitung geschädigt. Ferner lässt sich eine vollständige Deagglomeration kaum erreichen, wie sie beispielsweise bei einer käuflichen Nanodispersion durch die Lösemittelaustauschrouten erzielt wird. Diesen Vergleich zeigt auch Abbildung 14.10. Während sich die mittels Ultraschall beziehungsweise Perlmühle bearbeiteten Proben kaum sichtbar unterscheiden ist der Unterschied im Vergleich zur Nanodispersion deutlich zu erkennen. Hier liegen absolut regellos einzelne Partikel von nahezu gleicher Größe und regelmäßiger sphärischer Form vor.

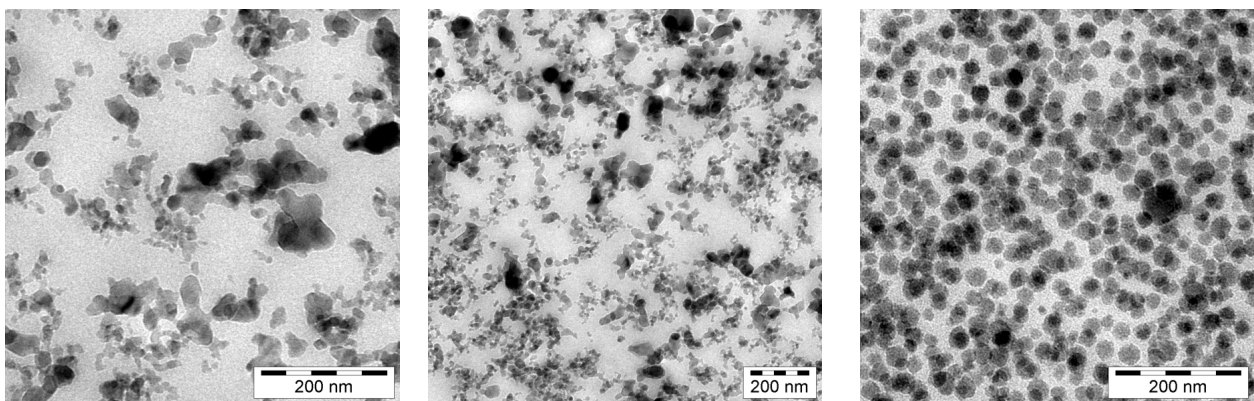


Abbildung 14.10 : Vergleich der Einarbeitung pyrolytisch hergestellter  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit Sonotrode (l.), Perlmühle (m.) mit einer Nanodispersion (r.).

Für die in Kapitel 15 und 16 beschriebene Entwicklung eines wärmeleitfähigen Nanokomposits genügt bei der Verwendung von Nanodispersion und geringen Füllgraden die Einarbeitung mittels Dissolver, nach der in Kapitel 8 beschriebenen Vorgehensweise.

## 15 Wärmeleitfähigkeit nanopartikulärer Komposite

Theoretische Überlegungen postulieren für die Wärmeleitfähigkeit von Kompositen mit Korngrößen unterhalb des Kapitza-Radius eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit. Doch bereits verschiedene Materialien mit 10 Volumenprozenten Füllung an Nanopartikeln zeigen eine gegenüber dem ungefüllten Harz gleiche Wärmeleitfähigkeit. Abbildung 16.1 zeigt für Aluminiumdioxid und Titandioxid bereits eine signifikant erhöhte Wärmeleitfähigkeit.

Aufgrund der scharfen Korngrößenverteilung und der homogenen Partikelverteilung kann diese Theorie teilweise jedoch anhand des nanodispersen Materials nachvollzogen werden. Bis zu einem Füllgrad von 44 Gew.-% kann hierzu die Basisformulierung verwendet werden. Die ungefüllten Formulierungen besitzen dabei eine höhere Wärmeleitfähigkeit als die Probe mit 10 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ . Wird der Anteil an nanopartikulärem Füllstoff darüber hinaus erhöht, so steigt die Wärmeleitfähigkeit auf einen Wert von bis zu 0,43 W/mK bei 35°C und die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch eine hohe Füllung an Nanopartikeln wird signifikant. Dabei kommen die Partikel sich mit jeder Stufe im Füllgrad näher und die Zahl direkter Partikel-Partikel-Wechselwirkungen steigt an.

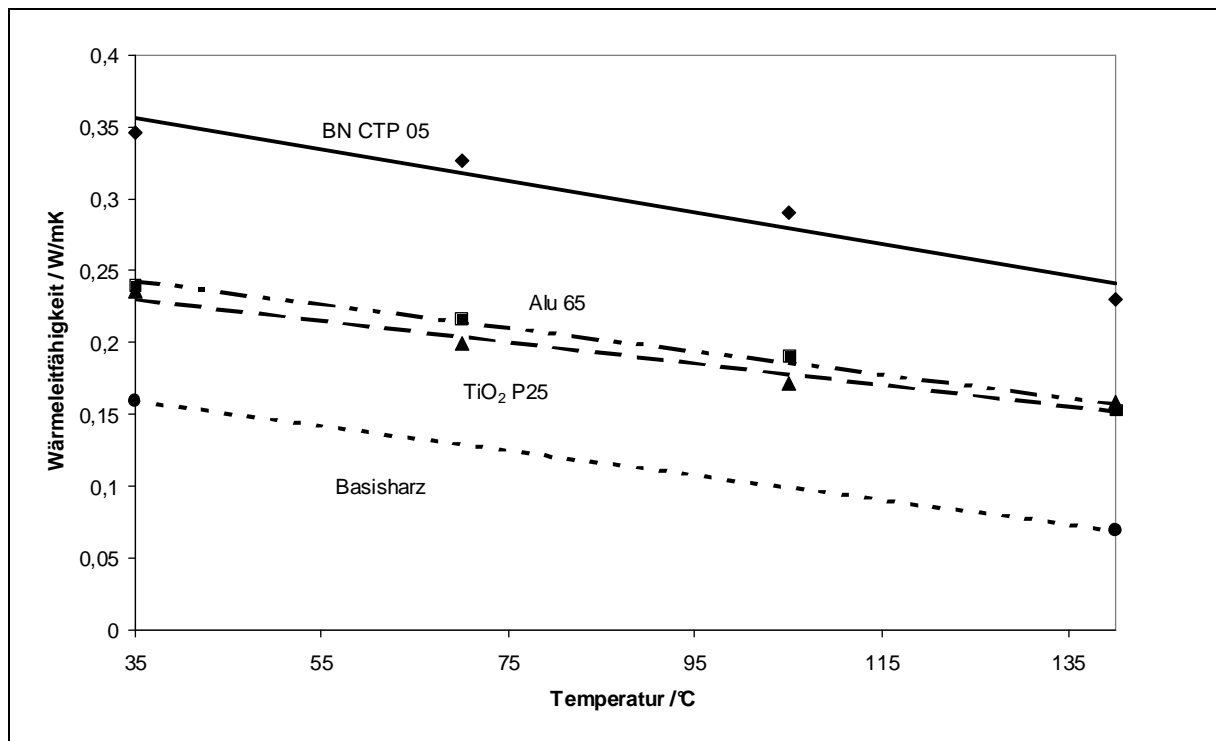


Abbildung 15.1 : Im Vergleich der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Nanokomposite bestehend aus dem Basissystem mit 10 Vol% Füllstoff werden hohe Werte mit Bornitrid erzielt. Aluminiumoxid und Titandioxid erreichen vergleichbare Wärmeleitfähigkeiten.



Die Aushärtung der Probe mit einem Füllgrad von 60wt% nimmt eine Sonderstellung ein. Hier wird dem Material mit einem kationischen Härter Adeka Opton CP-77 zugegeben und dieses bei 150°C thermisch ausgehärtet.

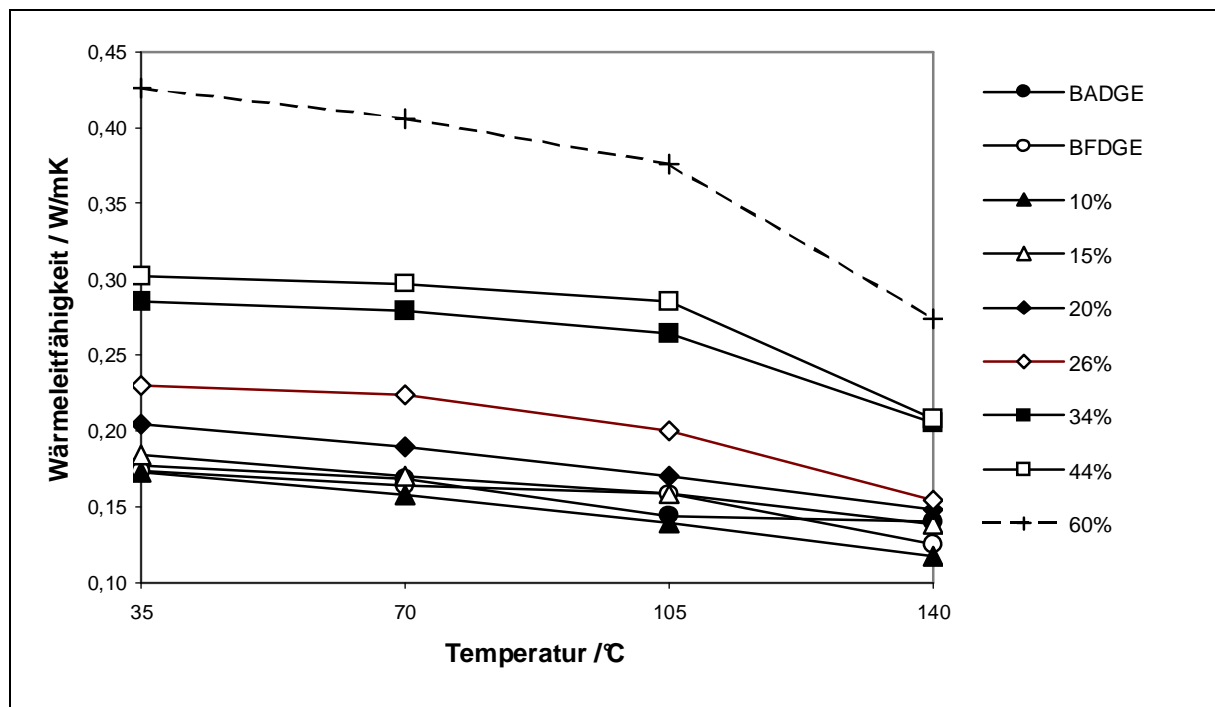


Abbildung 15.2 : Die Wärmeleitfähigkeit eines Nanokomposits ist Temperaturabhängig und fällt oberhalb des  $T_g$  deutlich ab.

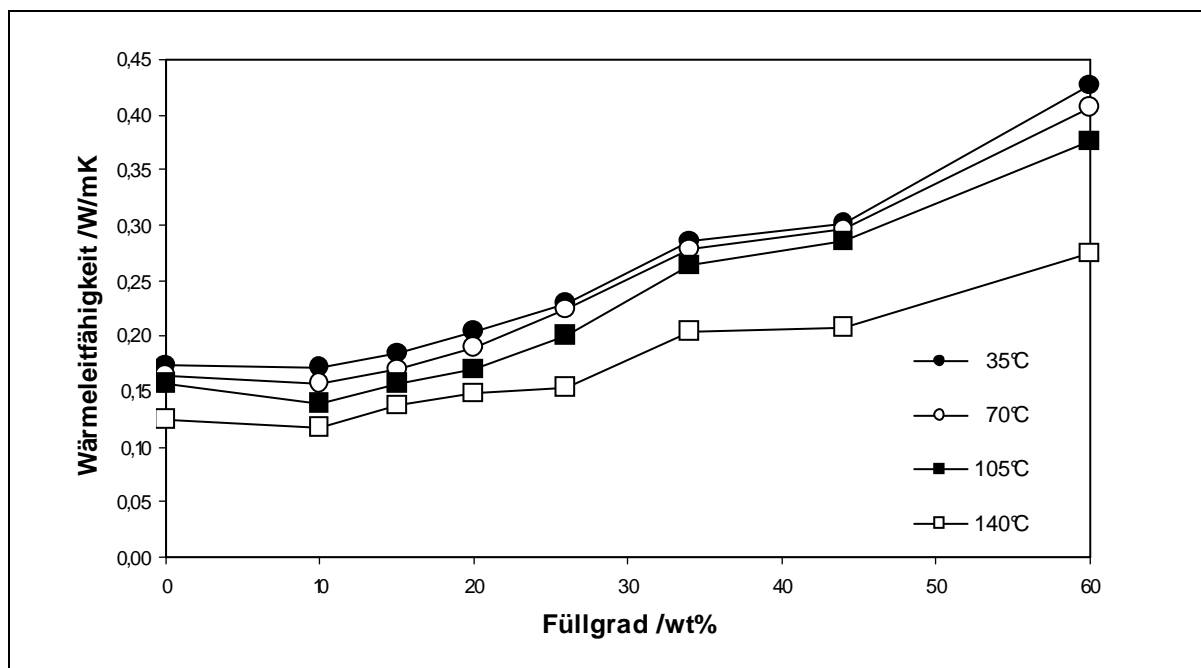


Abbildung 15.3 : Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit als Funktion des Füllgrades: mit steigendem Füllgrad erhöht sich ab 10wt% die Wärmeleitfähigkeit. Bei geringen Füllgraden unterhalb 10wt% ist keine Änderung feststellbar.

Für alle gemessenen Konzentrationen an nanopartikulärem Füllstoff zeigt sich über die Temperaturerhöhung ein Abfall der Wärmeleitfähigkeit, der sich mit höherem Füllgrad umso ausgeprägter darstellt. Dies ist in Abbildung 16.2 wiedergegeben.

Damit verliert der Nanokomposit in diesem hochgefüllten Zustand die thermisch isolierende Eigenschaft und gleicht sich in seinem Verhalten bezüglich der Wärmeleitfähigkeit mikro-physikalischen Materialien an.

Mit Hilfe von Nanopartikeln lassen sich demnach also sowohl das thermische Isolationsverhalten eines Epoxidharzkomposits verbessern, als auch eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit einstellen.

## 16 Wärmeleitfähige Formulierungen

Wie am Beispiel von Siliziumdioxidpartikeln gesehen, eignen sich Nanopartikel zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Kompositen. Damit diese jedoch deutlich wirksam wird, ist ein sehr großer Füllgrad notwendig. Das Ziel die Eigenschaft Wärmeleitfähigkeit für sich allein zu verbessern ist also leichter unter Verwendung kristalliner und größerer Partikel zu erreichen.

Bornitrid ist zwar schon in Form von Nanopartikeln erhältlich, hat aber derart hohe Weltmarktpreise, dass ein Einsatz momentan von vornherein nicht ökonomisch scheint. Stattdessen wird auf ein Material zurück gegriffen, welches in Plättchenform vorliegt und eine isotrope Wärmeleitfähigkeit besitzt.

In die in Kapitel 7 beschriebene Basisformulierung eingesetzt, steigt die Viskosität bis 15 Vol% auf 300 mPa·s, bei höheren Füllgraden steigt die Viskosität stark an, so dass hier die Verwendbarkeit für den vorgesehenen Einsatz nicht mehr gegeben ist.

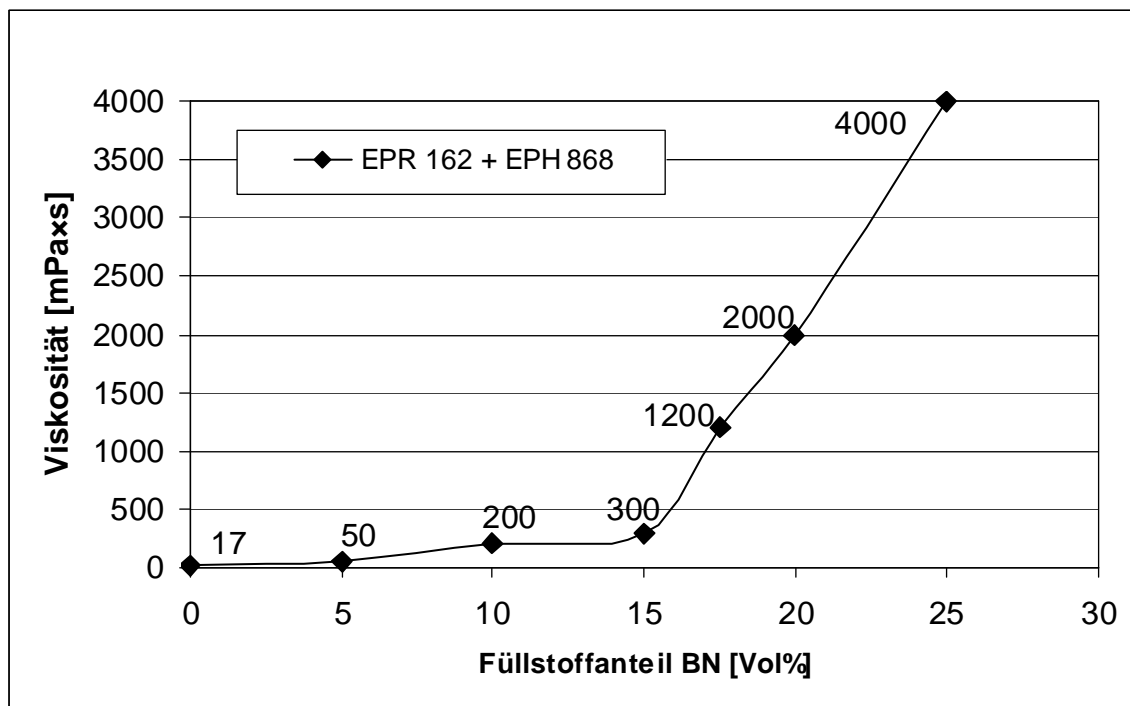


Abbildung 16.1 : Entwicklung der Viskosität einer Formulierung mit Bornitrid als Füllstoff. Ab ca. 15 Vol% steigt diese mit wesentlich größerer Steigung an.

Die folgenden Abbildungen zeigen, wie das Bornitrid in der Reaktionsharzmatrix nach der Aushärtung vorliegen kann. Die oberen Abbildungen zeigen die Bildung von Agglomeraten, die unteren eher aufgelöste Strukturen, die durch sorgfältiges Einrühren erzielt werden können.

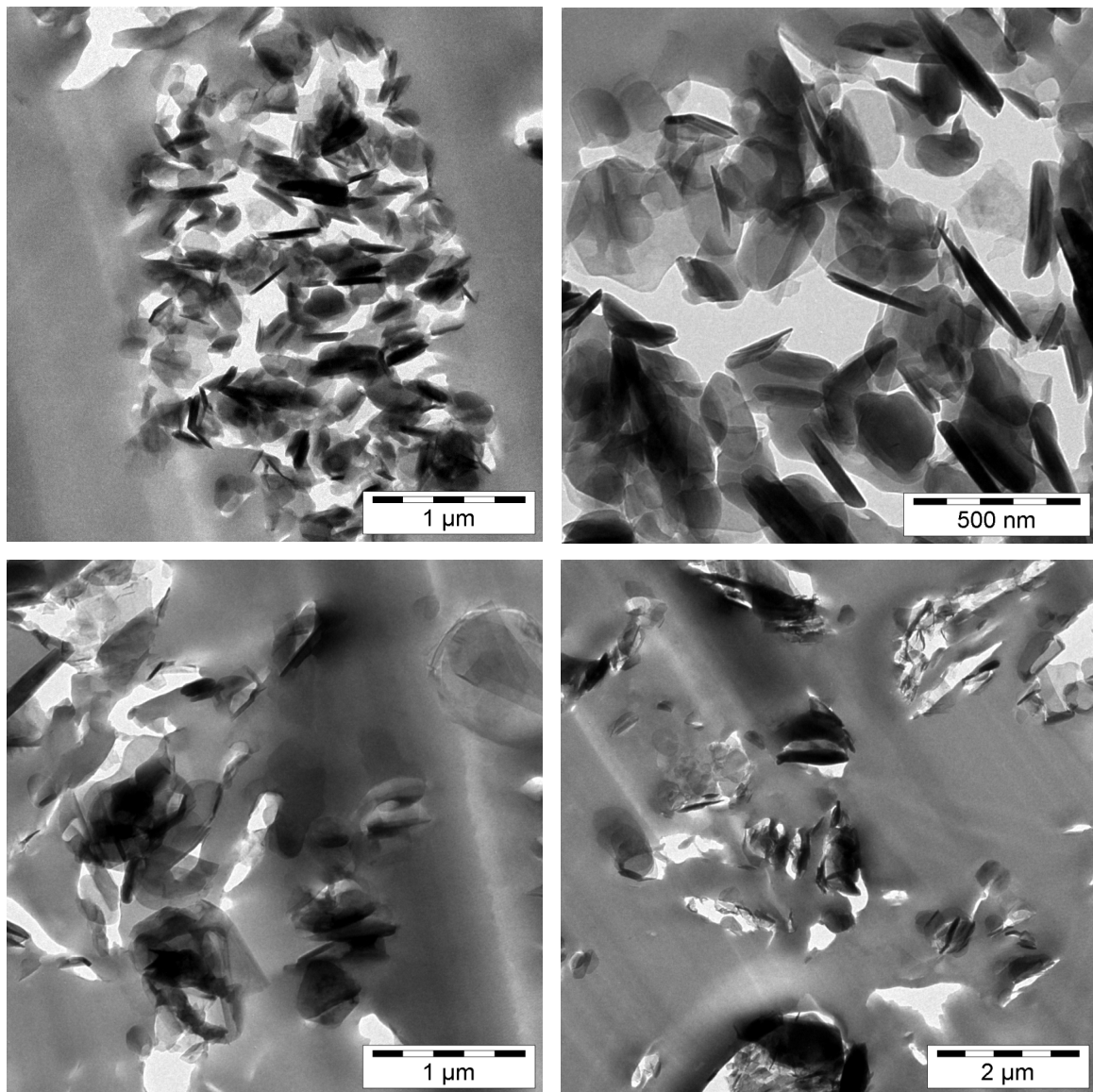


Abbildung 16.2 : TEM-Aufnahmen von Bornitridpartikeln in verschiedenen Massstäben.

## 16.1 Mischungen

Neben der Möglichkeit ausschließlich einen Füllstoff einzusetzen, kann auch eine bi- oder multimodale Füllung eingesetzt werden. Der Grundgedanke dabei ist die Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit über die Zugabe der in dem vorangegangenen Kapitel untersuchten Füllstoffe einerseits einzustellen. Andererseits kann die elektrische Teilentladungsfestigkeit, bzw. Erosionsbeständigkeit durch den Einsatz geeigneter Nanopartikel erreicht werden. Dabei kommt es darauf an, die Verarbeitbarkeit der Mischung, bei gleichzeitig möglichst hohem Füllgrad zu gewährleisten. Ideal wäre eine Formulierung mit sehr geringer Viskosität, so dass bei der

Applikation ein gutes Umfließen von Hindernissen eintritt und somit eine Isolierung, die frei von Fehlstellen ist, geschaffen wird. An dieser Stelle wird beispielhaft eine Mischung untersucht. Als wärmeleitfähiger Füllstoff wird Bornitrid eingesetzt und der Nanofüllstoff in seiner Konzentration wird variiert. Die so entwickelte Formulierung entspricht schließlich den in Kapitel 5 geforderten Eigenschaften.

### 16.1.1 Aluminiumoxid/Bornitrid Füllung

Zunächst wird eine Kombination aus einem nanopartikulärem Aluminiumoxid und Partikeln aus Bornitrid im sub- $\mu$ -Bereich untersucht. Um eine einfache Einarbeitung zu gewährleisten wird für die erste Versuchsreihe eine maximale Füllstoffkonzentration von 10 Vol% festgelegt. In definierten Schritten wird zum Bornitrid sukzessive Aluminiumoxid zugegeben und die Viskosität gemessen. Jede der Mischungen hat also einen Gesamtgehalt an Füllstoff von 10 Vol%. Bei einem Gehalt von 3,25 Vol% Aluminiumoxid und 6,75 Vol% zeigt sich eine deutliche Viskositätserniedrigung.

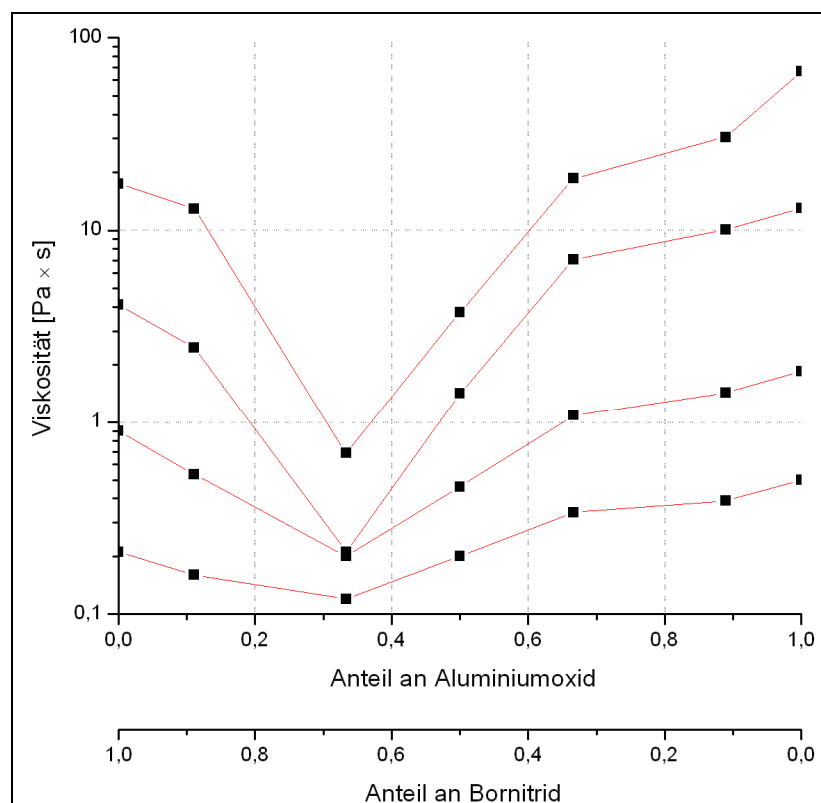


Abbildung 16.3 : Die Viskosität des Basismaterials zeigt in Abhängigkeit des Verhältnisses an Bornitrid zu Aluminiumoxid Füllgrades der bimodalen Mischung ein ausgeprägtes Minimum als Voraussetzung für eine Verarbeitbarkeit.

In Abbildung 16.3 ist die Entwicklung der Viskosität mit variierendem Gehalt an Füllstoffen aufgetragen. Die Kurven zeigen dabei den für jede Scherrate charakteristischen Verlauf. In einem bestimmten Mischungsverhältnis ergibt sich dabei eine optimale Kombination der beiden Füllstoffe, welche bei der geringsten Scherrate einen Sprung über zwei Zehnerpotenzen in der Viskosität bewirkt. Diese Mischung besitzt zunächst noch nicht die geforderte Wärmeleitfähigkeit von 0,4 W/mK und zudem sollte das Minimum noch etwas genauer bestimmt sein. Daher wird eine neue Messreihe durchgeführt in der die Volumenfüllstoffkonzentration bei 15 Vol% konstant gehalten wird und die enthaltenen Anteile an Bornitrid und Aluminiumoxid verändert werden, mit einer größeren Anzahl an Messpunkten.

Für eine Scherrate von 10 /s ergibt sich der Kurvenverlauf in Abbildung 20.2 mit einem eindeutigen Minimum bei einem Verhältnis von 0,35  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu 0,65 BN liegt. Dies entspricht einem in Volumenprozent angegebenen Mischungsverhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu BN von 3,75 zu 11,25 und zeigt einen Wert von 450 mPa·s.

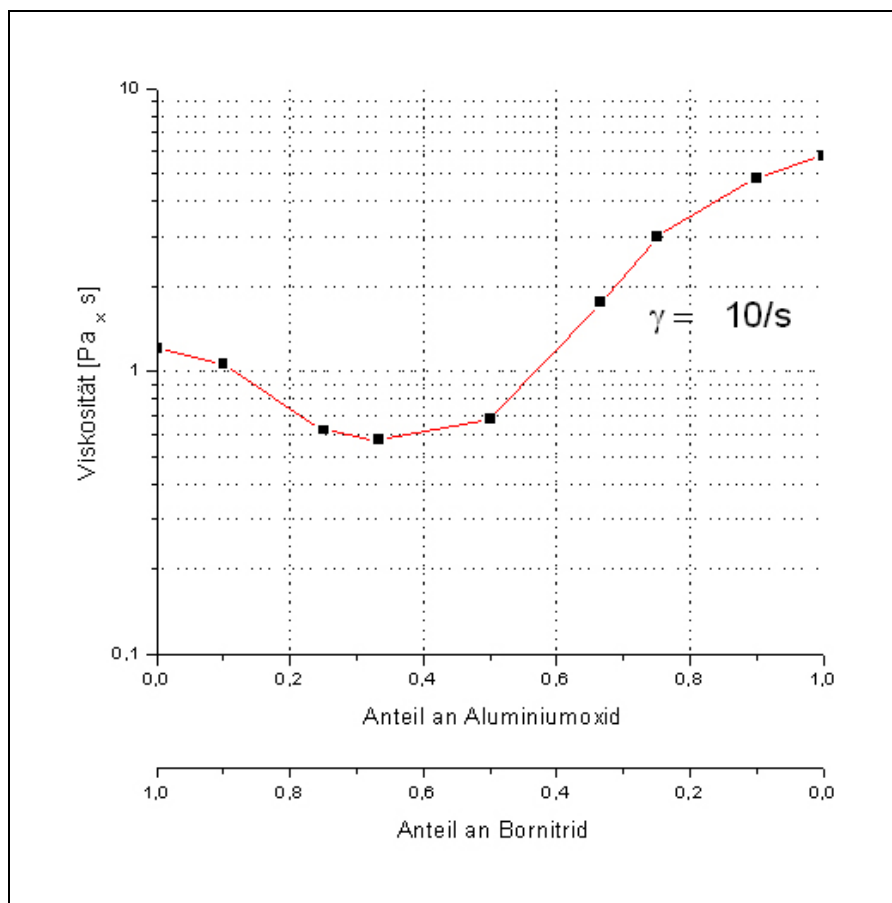


Abbildung 16.4 : Bestimmung der optimalen Füllstoffverhältnisse zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und BN mit einem ausgeprägten Viskositätsminimum bei einem Verhältnis von 0,35  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu 0,65 BN.

Durch Zugabe eines Massenteiles Additiv Byk W 969 reduziert sich dieser Wert auf 350 mPa·s.

In der elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 20.3 wird die Morphologie einer solchen Probe gezeigt.

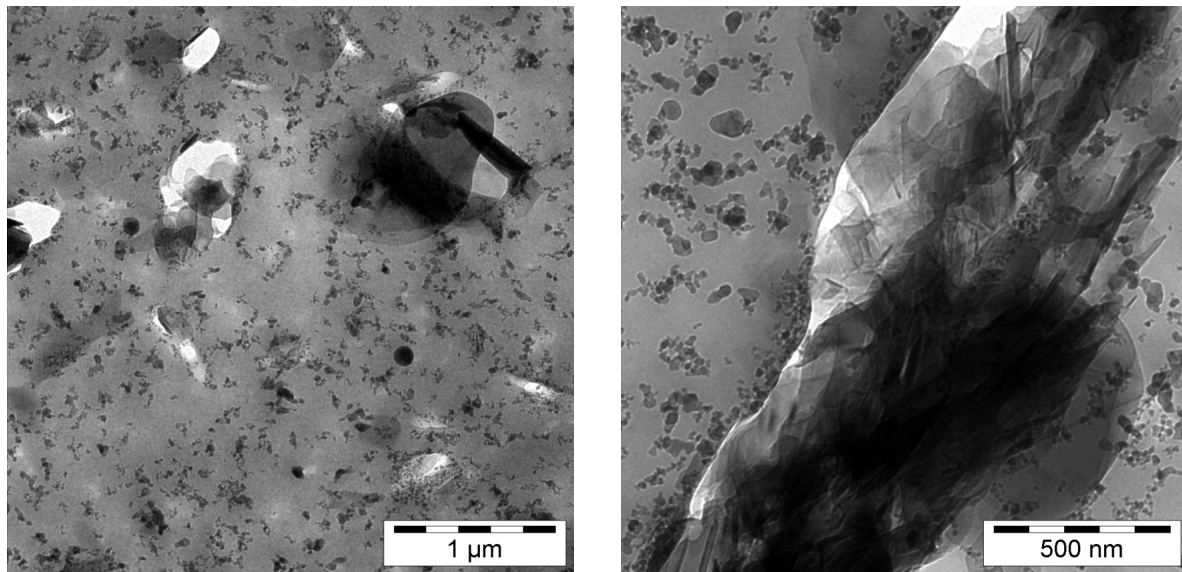


Abbildung 16.5: TEM-Aufnahmen einer bimodalen Mischung aus BN und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem Volumengehalt von 15%. Aluminiumoxiddendrimere legen sich um die BN-Partikel wodurch die verhakte Struktur teilweise aufgelöst wird.

Das Aluminiumoxid zeigt hier lose Agglomerate von länglicher Form und auch das Bornitrid tritt zum Teil noch in kleinen Agglomeraten auf. Es wird an der Oberfläche an vielen Stellen von Aluminiumoxidpartikeln belegt. Die Aluminiumoxidketten richten sich bei Scherung parallel zu den Bornitridplättchen aus, so dass beide Fraktionen bei Scherung gegeneinander abgleiten können. Die Bornitridpartikel stören somit die Wechselwirkungen der Aluminiumoxidagglomerate oder Ketten untereinander.

### 16.1.2 Elektrische Charakterisierung der Mischung

Zunächst werden die Dielektrizitätszahl und der elektrische Verlustfaktor bestimmt. Dabei wird eine Permittivität von 3,5 ermittelt, die über den gesamten gemessenen Frequenzbereich nahezu konstant bleibt. Der Verlustfaktor ist für ein gefülltes System sehr niedrig, er steigt bis auf den Wert von  $8,93 \cdot 10^{-3}$  bei der Frequenz von 1 MHz an.

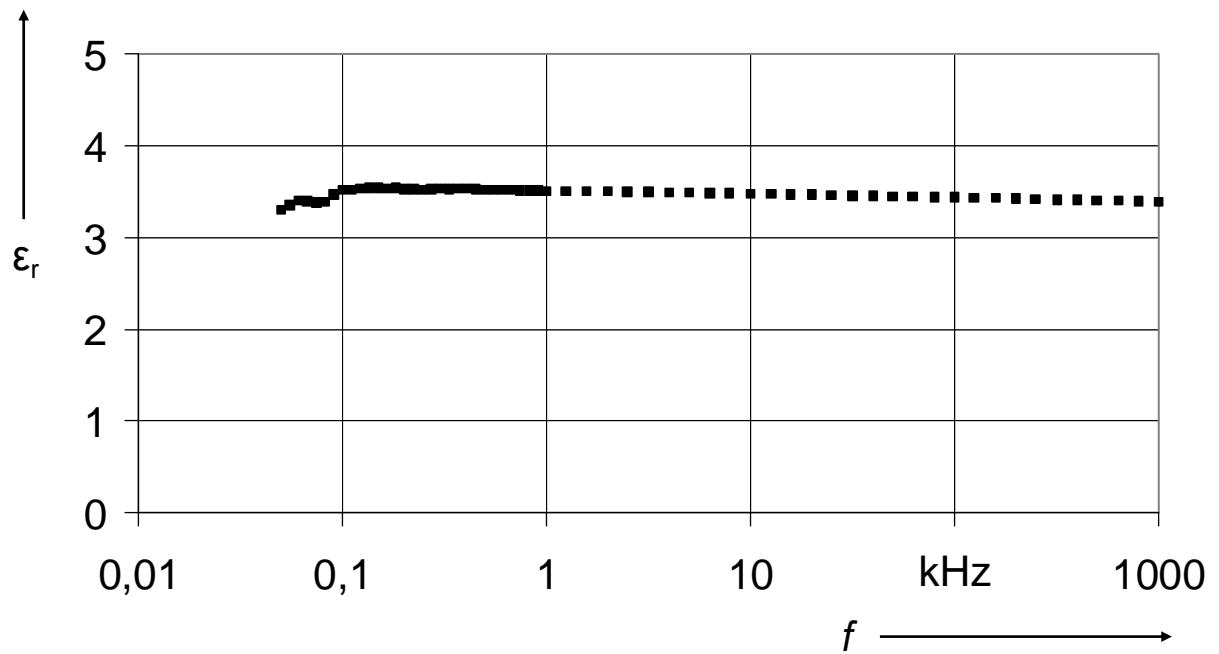


Abbildung 16.6: Die Dielektrizitätszahl verhält sich über den gesamten Bereich der Messfrequenzen konstant.

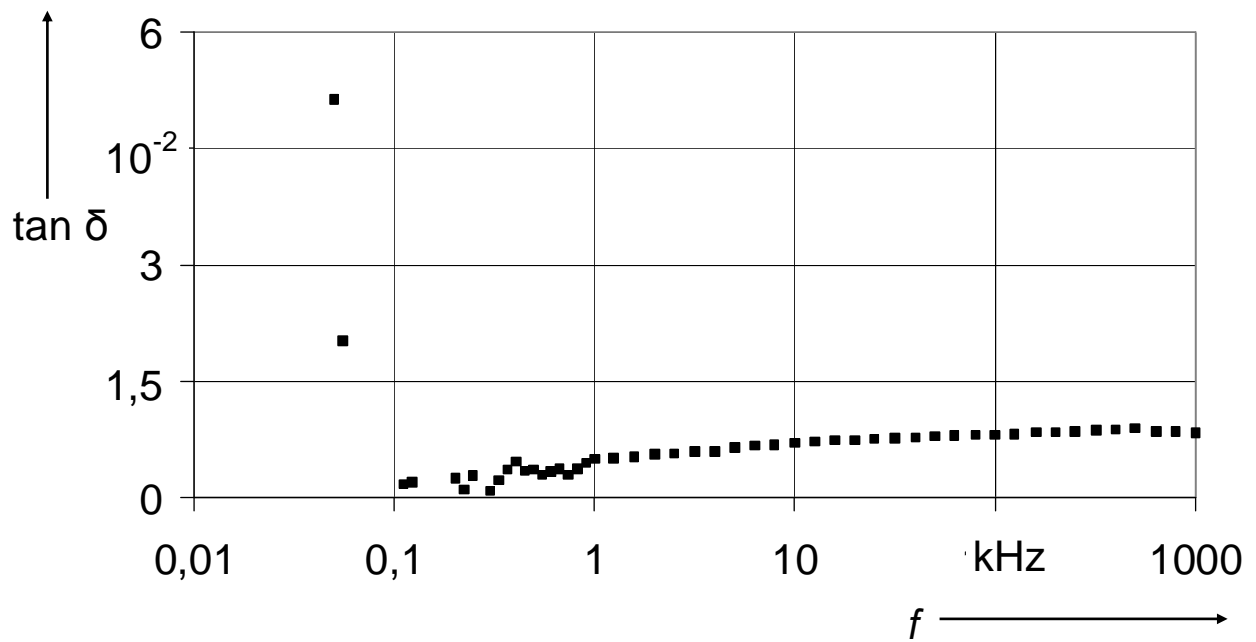


Abbildung 16.7: Der Verlustfaktor der Mischung steigt mit höheren Frequenzen an auf  $8,9 \cdot 10^{-3}$ .



Darüber hinaus wurde auch die elektrische Erosionsfestigkeit der Proben bestimmt. Sie sind in Abbildung 16.8 bis 16.10 wiedergegeben.

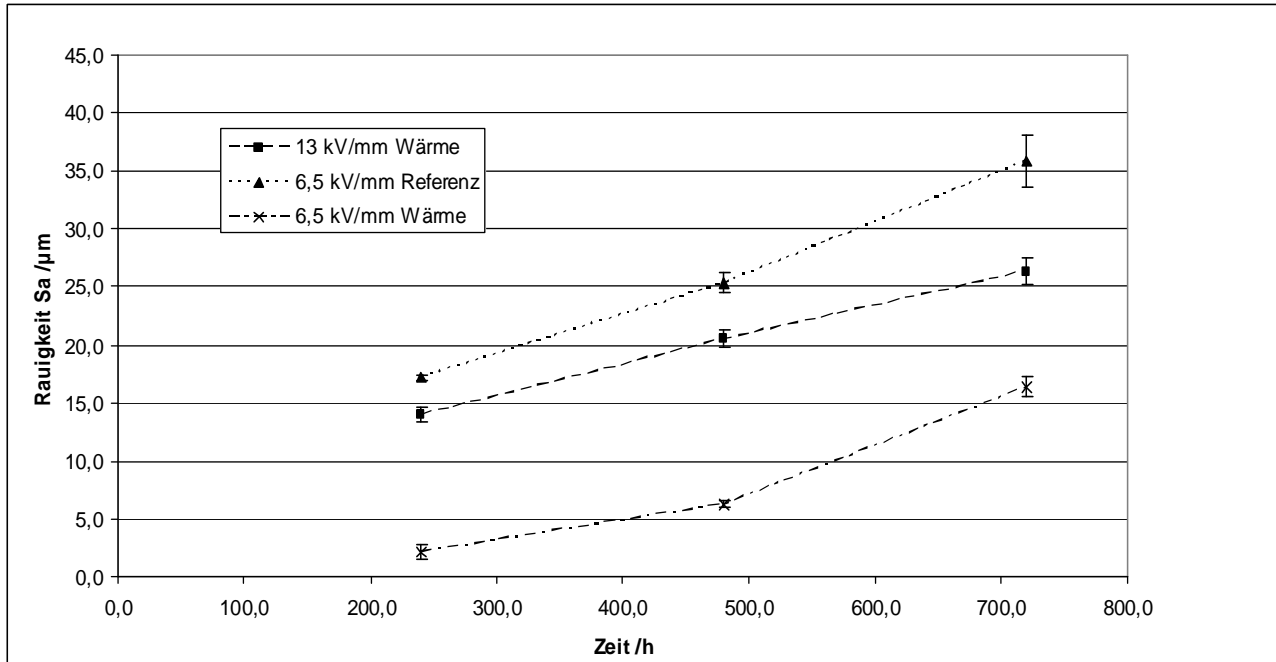


Abbildung 16.8: Entwicklung der Rauigkeit wärmeleitfähiger Proben unter Teilentladungen gegen das Basisharz als Referenz. Die Rauigkeit fällt bei jeder Belastungsdauer geringer aus im Vergleich zur Referenz..

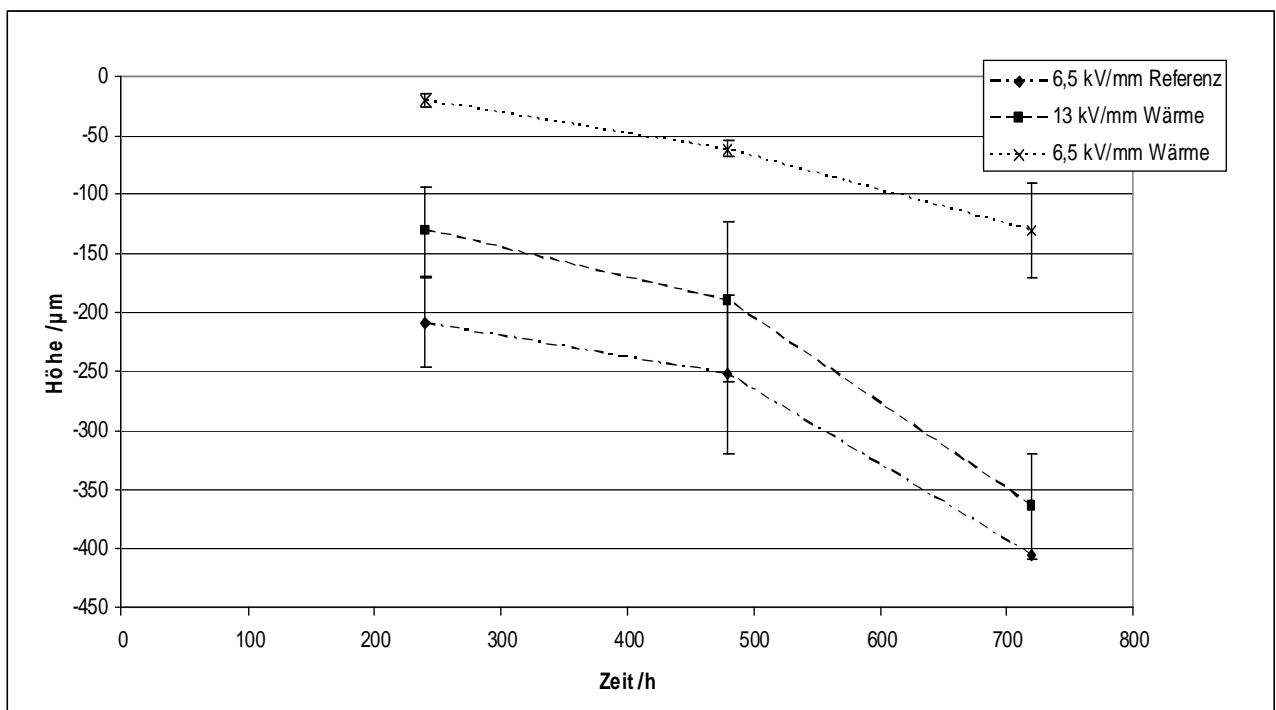


Abbildung 16.9: Entwicklung der Erosionstiefe wärmeleitfähiger Proben unter Teilentladungen gegen das Basisharz als Referenz. Dabei weist die wärmeleitfähige Probe eine deutlich verbesserte Erosionsresistenz auf.

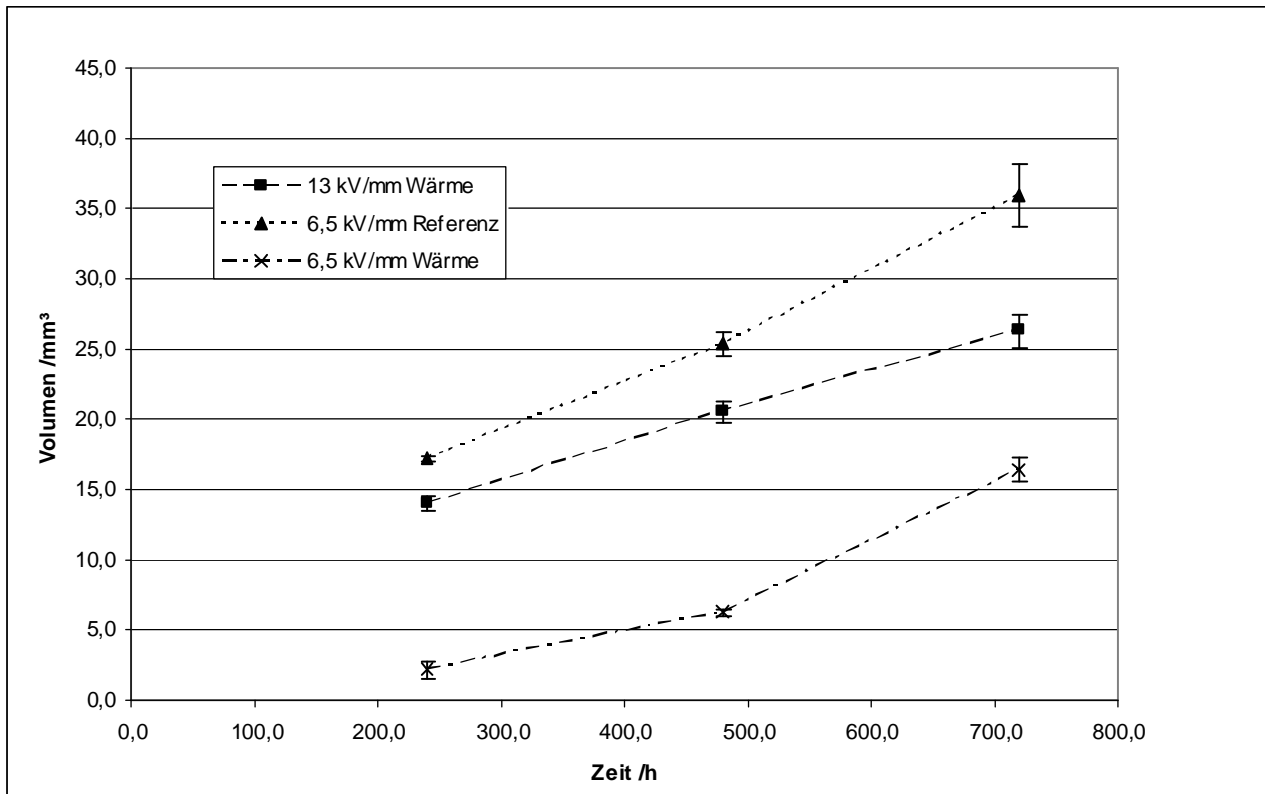


Abbildung 16.10: Entwicklung des Erosionsvolumens wärmeleitfähiger Proben unter Teilentladungen gegen das Basisharz als Referenz. Die verbesserte Erosionsresistenz nach Abbildung 16.9. wird hier anhand des verringerten erodierten Volumens noch mal bestätigt.

Hierbei stellt sich heraus, dass die Erosionsfestigkeit gegenüber elektrischen Teilentladungen gegenüber dem ungefüllten System („Referenz“) deutlich verbessert ist, auch dann wenn mit einer elektrischen Feldstärke von 13 kV/mm belastet wird. Hier stellt sich bereits bei hoher Belastung eine signifikante Verbesserung aller drei Parameter (Aufrauung, Erosionstiefe und Erosionsvolumen ein) die sich bei der geringeren Feldbelastung umso deutlicher auswirkt. Bei 6,5 kV/mm ist etwa das erodierte Volumen (16,5 mm³) halb so groß gegenüber der Referenz (35 mm³).

### 16.1.3 Wärmeleitfähigkeit

Plattenförmig vergossene Prüfkörper dieser Mischung wurden quasi-stationären Wärmeleitfähigkeitsmessungen unterzogen. Sie zeigen im Ergebnis tendenziell eine abfallende Wärmeleitfähigkeit, erreichen jedoch bereits bei 35°C eine Wärmeleitfähigkeit von 0,5 W/ mK, was dem im Pflichtenheft (s. Kap. 5) geforderten Wert entspricht. Diese wird durch den synergistischen Einsatz an Bornitrid und nanopartikulären Aluminiumoxidpartikeln erreicht. Diese Kombination stellt generell mehr Kontaktpunkte zwischen den einzelnen Partikeln und damit Leitungspfade für

Wärme her. Die Abbildung zeigt den erzielten deutlichen Unterschied, der sich im Vergleich mit dem ungefüllten Basissystem abzeichnet.

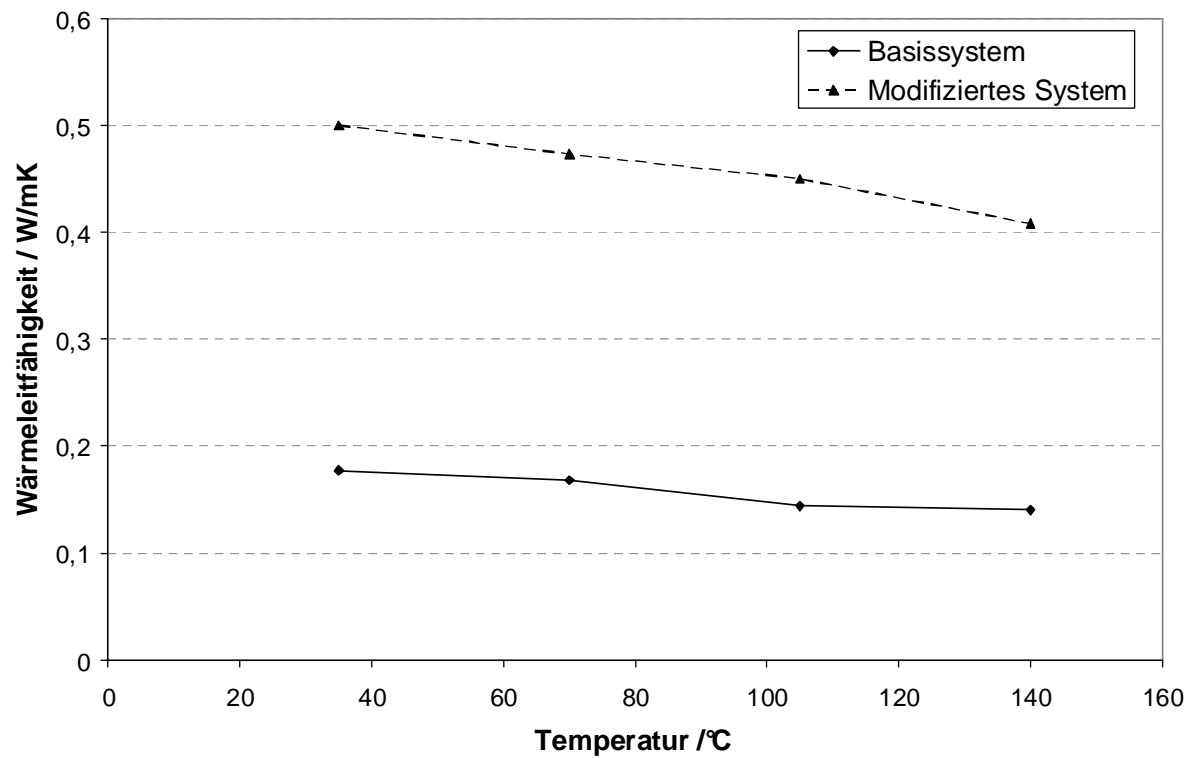


Abbildung 16.11: Wärmeleitfähigkeit eines polymeren Mischsystems mit Bornitrid und nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Vergleich mit dem entsprechenden Standardsystem. Sie liegt bei allen gemessenen Temperaturen um den Faktor 2,5 höher.

## 17 Diskussion und Ausblick

In Kapitel 13 konnte anhand von Vergleichen zwischen unterschiedlich hoch gefüllten Systemen die verbesserte Beständigkeit von nanopartikulär gefüllten Reaktionsharzen gegenüber elektrischen Teilentladungen nachgewiesen werden.

Drei geometrische Feldanordnungen, wie sie an elektrischen Kabeln oder in elektrischen Maschinen vorkommen wurden herangezogen, um diese verbesserte Teilentladungsbeständigkeit nachzuweisen. Dabei wird das Spektrum des Ausnutzungsfaktors von einer sehr inhomogenen bis zu einer äußerst homogenen elektrischen Feldanordnung abgedeckt. Die Untersuchung erfolgt nach definierter Belastung mittels eines laseroptischen Triangulationsverfahrens.

Für die Anordnungen ergeben sich verschiedene günstige Spannungen und Probekörperdicken um zeitgleich viele Proben zu prüfen. Die Gleitanordnung nach IEC 343 bietet etwa einen mittleren Ausnutzungsfaktor. Mit Hilfe dieser Anordnung wird ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Füllgrad, Belastungsdauer und Erosionskennwerten hergestellt.

Je höher der Füllgrad und je kürzer die Belastungsdauer, desto geringer ist die Schädigung der Materialoberfläche gegenüber äußeren Teilentladungen. Durch die offene Anordnung kommt es dabei zusätzlich zur sekundären Schädigung durch chemisch aggressive Abbauprodukte.

Die besonders stark gefüllten nanodispersen Proben (50, bzw. 60 Gew.-%) konnten in dieser Anordnung getestet werden und zeigten beinahe keine Schädigung.

Bei der Kugel-Spalt-Anordnung ergab sich überraschender Weise eine noch deutlichere Differenzierung der Ergebnisse anhand des Vergleiches der Zeitdauer bis zum Durchschlag. Bei Durchschlagzeiten oberhalb von 500 Stunden kann mit guter Sicherheit von einem echten elektrischen Durchschlag ausgegangen werden. Die Dauerbelastung ergab in dieser Anordnung eine deutliche Diversifizierung der Systeme DGEBA und DGEBF, bei der ersteres System eine um 32% bessere Durchschlagzeit aufweist. Für gefüllte Systeme zeigte sich in dieser Versuchsanordnung eine deutlich erhöhte elektrische Durchschlagsfestigkeit je höher der Füllgrad und je niedriger die Belastungsfeldstärke gewählt wird. Die Ergebnisse deuten auf einen logarithmischen Zusammenhang zwischen Durchschlagzeit und Füllstoffgehalt hin.

Die Nadel-Spalt-Anordnung ist die Verwirklichung einer Anordnung mit sehr geringem Ausnutzungsfaktor, was eine starke Feldüberhöhung bedeutet. Bei den zur Untersuchung herangezogenen Parametern ergeben sich mit höheren Füllgraden geringe aber signifikante Steigerungen der elektrischen Erosionsfestigkeit. Die deutlichste Verbesserung bewegt sich im Bereich der in dieser Arbeit nicht untersuchten Füllgrade zwischen 0 und 10 Gew.-%.

Bemerkenswert ist, dass sich der Degradationsgrad nicht nur an Erosionstiefe und -volumen, sondern auch an der deutlicheren Aufrauung von geringer gefüllten Proben festmachen lässt.

Zusammengefasst ergibt sich in den hier probierten Anordnungen für nanopartikulär gefüllte Komposites eine Verbesserung der elektrischen Festigkeit, präziser formuliert der elektrischen Erosionsfestigkeit im Falle der Gleitanordnung, bzw. Nadelanordnung und der elektrischen Durchschlagfestigkeit im Falle der Kugel-Spalt-Anordnung. Die aus den Anordnungen resultierenden elektrischen Feldverteilungen werden durch eine Simulation dargestellt.

Diese Ergebnisse legen die Formulierung eines Isolationssystems mit nanopartikulären Füllstoffen, insbesondere auf Basis von Siliziumdioxidpartikeln nahe, wenn eine Verbesserung gegenüber herkömmlichen Systemen erreicht werden soll.

Die Versuche zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Füllgrad der Materialien. Da die Bindungsstärke von  $\text{SiO}_2$  deutlich über derjenigen organischer Bindungen liegt, werden die Partikel unter elektrischen Teilentladungen nicht so schnell zerstört. Beim Auftreffen auf das Partikel wird die Energie der Teilentladungen ungerichtet dissipiert. Die Erosion muss um das Partikel herum ausweichen<sup>[34]</sup>, aber die Teilentladung hat bereits durch das Auftreffen auf das Partikel Energie verloren.

Das bedeutet, dass es sich bei der verbesserten Erosionsbeständigkeit wesentlich um ein Grenzflächenphänomen handelt. Details hierzu werden bei TANAKA und RÄTZKE diskutiert.<sup>[1, 7]</sup>

Entscheidend für die elektrische Erosionsbeständigkeit ist jedoch, wie oben nachgewiesen, der Füllgrad an Nanopartikeln, aber auch deren Anbindung an die Matrix. Kann diese über eine  $\text{SiO}_2$ -Bindung erzielt werden, so ergibt sich hier eine höhere Bindungsstärke als in der Volumenphase in der Harzmatrix, in der vorwiegend C-C-Bindungen dominieren. Die Silizium-Oxid-Bindung hat eine Bindungsenergie von 444 kJ/mol und die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung dagegen lediglich 356 kJ/mol. Da bei großen Partikeloberflächen auch von der Anzahl her größere Möglichkeiten zu dieser Bindungsvariante ergeben, könnte diese Erklärung neben TANAKA/RÄTZKE<sup>[1,7]</sup> einen weiteren Beitrag zur Aufklärung der verbesserten elektrischen Erosionsbeständigkeit liefern. Für die Propagation eines elektrischen Treeings gilt beispielsweise bei zusätzlicher Belegung der Partikeloberfläche mit Haftvermittlern, die das Partikel in der Matrix verankern, wie beispielsweise  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, so wird eine erhöhte Widerstandsfähigkeit erreicht. KURNIANTO et al.<sup>[39]</sup> stellten hierzu einige Untersuchungen für den Fall von Füllstoffen mit  $\mu\text{m}$ -Größe an.

Dies ist thematisch eng mit der Wahl der richtigen Kombination von Matrix und Füllstoffmaterial verknüpft.

Die Wahl eines in-situ Systems ist, wo möglich, dabei der aufwändigen Einarbeitung flamm-pyrolytisch hergestellter Partikel vorzuziehen. Die maschinelle Einarbeitung solcher Pulver ist auf

verschiedenen Wegen möglich, fordert aber die optimierte Wahl verschiedener Betriebsparameter und lässt sich voraussichtlich nicht ohne Mühe auf einen größeren Produktionsmaßstab übertragen. Eine zusätzliche Modifikation des Eigenschaftsprofils hinsichtlich einer verbesserten Wärmeleitfähigkeit kann durch Zugabe kleiner Bornitridpartikel im sub- $\mu$ -Bereich erreicht werden. Diese sind, anders als nanopartikuläres Bornitrid in großen Mengen gut verfügbar.

Bei nanopartikulärem Bornitrid kann aufgrund des veränderten Verhaltens der Phononenstreuung (Kapitza-Radius) nicht mit einer den sub- $\mu$ -Partikeln entsprechenden Steigerung der Wärmeleitfähigkeit gerechnet werden.

Liegen Nanopartikel und die erwähnten Bornitridpartikel in einer Formulierung gleichermaßen vor, so ergeben sich für bestimmte Mischungsverhältnisse optimierte Eigenschaften bezüglich der Wärmeleitfähigkeit und der Viskosität.

Versuchsreihen führen auf ein System mit pyrolytisch hergestellten Aluminiumdioxidpartikeln, deren ideale Mischungsverhältnisse ermittelt werden. Dabei wird der Effekt der Viskositätsreduktion und gleichzeitige Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch geschickte Wahl unterschiedlicher Partikelgrößen<sup>[35]</sup> und -typen ausgenutzt. Die so erzielten Verarbeitungsviskositäten, Wärmeleitfähigkeiten und elektrischen Erosionsfestigkeiten entsprechen dabei sehr gut dem eingangs beschriebenen Anforderungsprofil aus dem Pflichtenheft in Kapitel 5.

Zukünftig werden neue Partikelmodifikationen weitere Einstellmöglichkeiten und Verbesserungen bestehender Systeme eröffnen. Die momentan verfügbaren Systeme bieten allerdings bereits jetzt noch viele Möglichkeiten zur Optimierung. So konnte beispielsweise mit nanopartikulären Mischsystemen im geforderten Viskositätsbereich eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit um 10% erreicht werden.

Empfehlenswert sind hier weitere Untersuchungen unter Einsatz von in-situ hergestellten Nanopartikeln. Insbesondere ist auch das Verhalten der Grenzflächen von Probekörpern mit nanopartikulären Füllstoffen in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte zu untersuchen und ebenso mit Hinblick auf mögliche Freiluftanwendungen der Einfluss von Feuchtigkeit auf die elektrische Teilentladungsaktivität in Mikrohohlräumen, wie es bereits beispielsweise von ROTTER<sup>[38]</sup> (Grenzfläche) und BUDDE<sup>[40]</sup> (Mikrohohlräume) für ungefüllte und mit mikrofüllstoffen gefüllte Harzsysteme durchgeführt wurde.

# 18 Anhang

## 18.1 Sedimentationsverhalten

Füllstoffe besitzen eine gewisse Neigung, sich in Flüssigkeiten am Boden abzusetzen. Dieser Vorgang wird begünstigt, wenn die Flüssigkeit sich in ruhendem Zustand befindet und einen newtonschen Viskositätsverlauf aufweist.

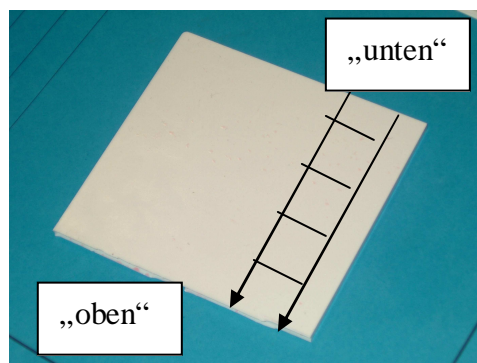


Abbildung 18.1 : Die Erstellung eines Dichteprofiles erfolgt durch Entnahme kleiner Probekörperchen entlang des vermuteten Dichtegradienten.

Wird die Formulierung unmittelbar nach der Zusammenstellung stehend in einer Form ausgehärtet, so besteht die Gefahr, dass der erhaltene Formstoff einen Konzentrationsgradienten im Füllstoffgehalt aufweist. Dies ist im Hinblick auf einen Einsatz in der Fertigung inakzeptabel und bewirkt schon im Vorfeld die Generation verfälschter Ergebnisse, da beispielsweise die Messung der Wärmeleitfähigkeit ortsabhängigen Charakter bekommt.

Aus diesem Grunde ist es notwendig eine exemplarische Untersuchung hinsichtlich der Sedimentation vorzunehmen. Hierzu wird das Höhenprofil der Probe in kleine Stücke mit einer Kantenlänge von 10 mm geteilt. Diese werden nacheinander mit Hilfe einer hydrostatischen Waage gewogen. Diese beruht auf dem Archimedischen Prinzip. Danach ist die Dichte des Probekörpers

$$\rho = \rho_{H_2O} \cdot \left( \frac{m}{m - m_{inH_2O}} \right)$$

Die erhaltene Dichte für jeden Abschnitt ergibt ein Profil, welches ein Maß für die tatsächliche Sedimentation darstellt.

In den nachfolgenden Abbildungen ist das Dichteprofil eines Mikrofüllstoffes, eines Füllstoffes mit Partikeln von sub-Mikrometergröße und eines Nanofüllstoffes wiedergegeben.

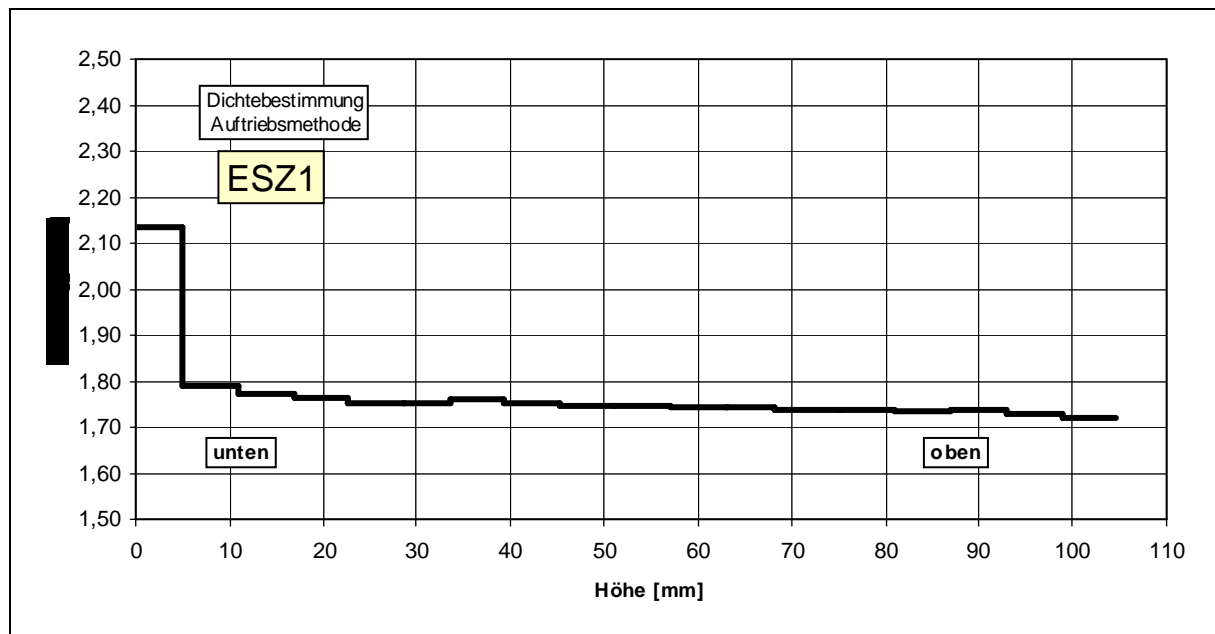


Abbildung 18.2 : Dichteprofil von  $\mu$ -Aluminiumoxid (40 Vol%) in einem Komposit mit Verdichtung im Bodenbereich.

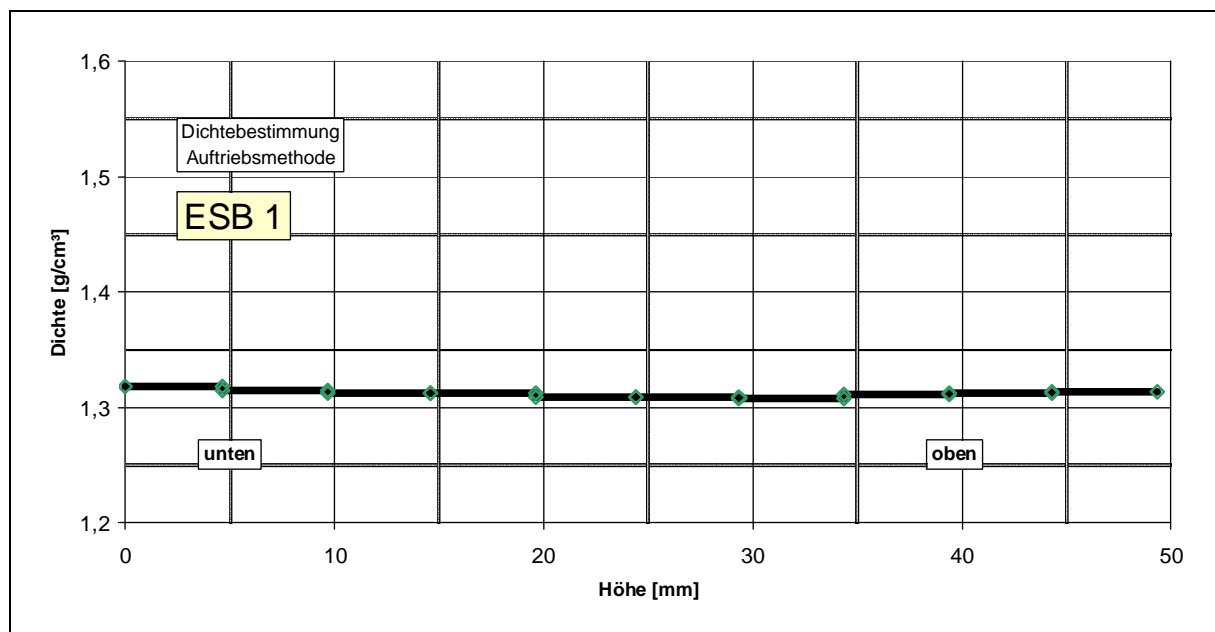


Abbildung 18.3 : Dichteprofil eines 10 wt% Bornitridvergusses ohne Sedimentation.



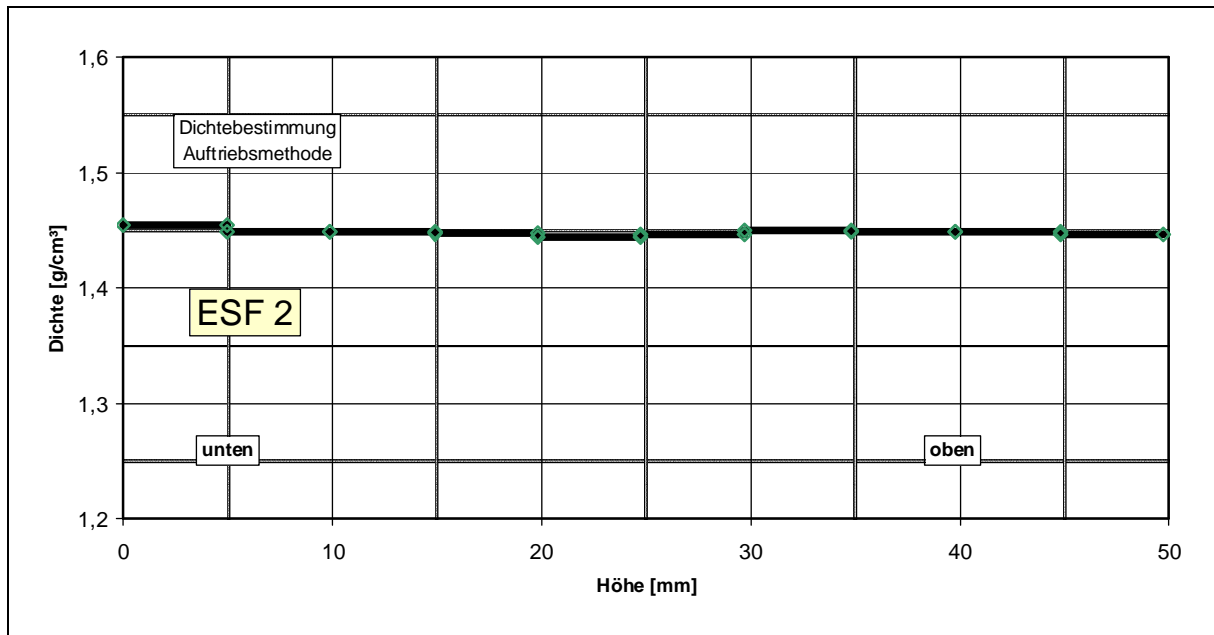


Abbildung 18.4: Das Dichteprofil von nanopartikulärem Aluminiumoxid (10 Vol%) zeigt kaum Sedimentation.

In diesem Vergleich kann festgestellt werden, dass Füllstoffe mit einer Korngröße von wenigen Mikrometern zur Sedimentation neigen (Abb. 18.2), während diese bei Korngrößen unterhalb eines Mikrometers und Nanopartikeln (Abb. 18.3 und 18.4) nicht auftritt. Die angezeigten geringen Abweichungen sind hier nicht signifikant und auf geringe Messfehler zurückzuführen.

## 18.2 Wirkung von Dispergierhilfen

Zur homogenen Einarbeitung und Kompatibilisierung von Füllstoffen steht eine ganze Reihe kommerzieller Additive zur Verfügung. Dabei handelt es sich um chemische Moleküle von tensidartigem Aufbau. Das amphiphile Verhalten wird durch die bifunktionelle Struktur des Moleküls eingestellt. Prinzipiell lagert sich ein polarer Molekülkopf an die Oberfläche des Füllstoffes an, während sich der hydrophobe Teil in Richtung der Harzmatrix erstreckt. Somit wird im ausgehärteten Zustand eine enge Verknüpfung zwischen Harzmatrix und Füllstoffpartikel erreicht. Je nach Methode der Einarbeitung, bzw. Homogenisierung werden die agglomerierten Partikel zeitweise voneinander getrennt, wird nun ein solches Additiv hinzugegeben, so wird die Partikeloberfläche damit benetzt und der einzelne Partikel stabilisiert, so dass eine Reagglomeration nach einer Annäherung der Teilchen nicht mehr auftreten kann. Derartige Formulierungen auf Basis von Polysiloxanen werden unter anderem von der Firma BYK Chemie vertrieben. Die genaue Formulierung dieser Additive wird im Allgemeinen nicht bekannt gegeben. Eine geeignete Dispergierhilfe wird in Abhängigkeit von Füllstoff und Harzmatrix jedoch empfohlen.

Für Bornitrid ergibt sich beispielsweise mit dem Dispergieradditiv Byk 996 der in untenstehender Abbildung 20.5 wiedergegebene Verlauf der Viskosität. Ab einem Füllstoffanteil von 15 Vol% verändert sich die Steigung der gemessenen Kurven. Ab einem höheren Füllstoffanteil wird die Wirkung des Additivs in der Abbildung besonders deutlich. Signifikant ist jedoch auch der Unterschied bei kleinerem Füllstoffanteil. Dieser vergrößert sich bis zu 15 Vol% auf eine Differenz von 70 mPa·s.

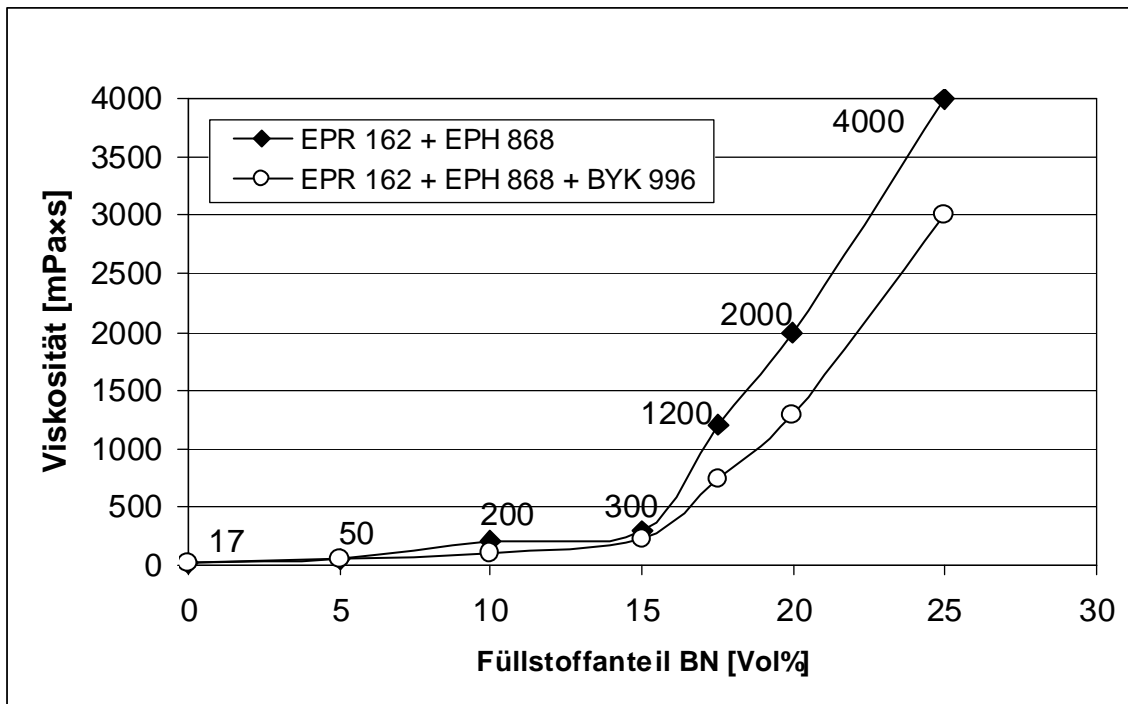


Abbildung 18.5 : Viskosität der Formulierung unter Additivzugabe von einem Massenteil je Prozent Füllstoff.

## 19 Literaturverzeichnis

- [1] TANAKA, T.; Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, No. 5, pp. 914-928, 2005
- [2] KOZAKO, M.; KUGE, S.-I.; IMAI, T.; OZAKI, T.; SHIMIZU, T.; TANAKA, T.; Surface Erosion Due to Partial Discharges on Several Kinds of Epoxy Nanocomposites, 2005 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectrical Phenomena, pp. 162-165, 2005
- [3] LEWIS, T. J.; Nano Composite Dielectrics: The Dielectric Nature of the Nano-Particle Environment, IEEE Trans. FM; Vol. 126, No. 11, pp 1020-1030, 2006
- [4] DIN IEC 60505, Evaluation and qualification of electrical insulation materials
- [5] ENGEL, K.; Bewertung von Teilentladungen in spaltförmigen Isolierstoffdefekten, Dissertation, Dortmund, 1998
- [6] KURRAT, M.; Modellierung und Messung von Teilentladungen in Hohlräumen zur Bestimmung schädigungsrelevanter Energien, Dissertation, Dortmund, 1993
- [7] RÄTZKE, S.; Zur Wirkungsweise von nanoskaligen Füllstoffpartikeln in polymeren Isolierwerkstoffen der Hochspannungstechnik, Dissertation, München, 2009
- [8] DING, H.Z.; VARLOW, B.R.; Effect of Nano-Fillers on Electrical Treeing in Epoxy Resin Subjected to AC Voltage, 2004 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 332-335, 2004
- [9] FRÉCHETTE, M.F.; TRUDEAU, M.L. , ALAMDARI, HOUSHANG D., BOILY, SABIN; introductory remarks on nanodielectrics, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 5, pp.808-818, October 2004
- [10] PAUL, D.R.; ROBESON, L.M.; Polymer Nanotechnology: Nanocomposites; Polymer, Vol. 49, pp. 3187-3204, 2008

- [11] MALANOWSKI, N., HEIMER, T.; LUTHER, W.; WERNER, M. (EDS.); Growth market nanotechnology – an analysis of technology and innovation, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 85, 2006
- [12] RÄTZKE, S.; KINDERSBERGER, J.; Werkstoffe mit Nanofüllstoffen für Freiluftisolierungen, ETG-Fachbericht 99, VDE-Verlag GmbH Offenbach, 2005
- [13] RÄTZKE, S.; KINDERSBERGER, J.; Erosion Behaviour of nano filled silicone elastomers, Proceedings of the XIVth International Symposium on High Voltage Engineering, Tsinghua University, Beijing, pp.1-6, 2005
- [14] YASMIN, A.; ABOT, J.L.; DANIEL, I.M.; Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing, Scripta Materialia, 49, pp 81-86, 2003
- [15] LIFSHITZ, R.; Phonon-mediated dissipation in micro- and nano-mechanical systems, Physica, B 316-317, pp 397-399
- [16] CHEN, G.; Ballistic-diffusive equations for transient heat conduction from nano to macroscales, Transactions of the ASME, Vol. 124, pp. 320-328, 2002
- [17] ZILG, C.; Epoxid-, Thermoplast- und Polyurethan- Nanokomposite auf Basis organophil modifizierter Dreischichtsilikate, Freiburg i. Br., Dissertation, 2000
- [18] MONTANARI, G.C.; CIANI, F.; TESTA, L.; GUASTAVINO, F.; COLETTI, G.; MÜLHAUPT, R.; Electric strength, space charge and surface discharge characterization of nanostructured epoxy-silicate insulating materials, Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials, pp. 206-209, Japan, 2005
- [19] CHEN, C.; BENSON TOLLE, T.; Fully exfoliated layered silicate epoxy nanocomposites, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 42, 3981-3982, 2004
- [20] TANAKA, T.; OHKI, Y.; OCHI, M.; HARADA, M.; IMAI, T.; Enhanced Partial Discharge Resistance of Epoxy/Clay Nanocomposite Prepared by newly developed organic

modification and Solubilization Methods, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, No. 1, pp. 81-89, 2008

- [21] STONE, G.C.; BOULTER, E.A.; CULBERT, I.; DHIRANI, H.; Electrical Insulation for Rotating Mashines, IEEE Press Series on Power Engineering, Wiley-Interscience, 2004
- [22] SCHAEFER, K.; BAUER, K.; KAUFHOLD, M.; MAEURER, A.; Insulation Systems for High-Voltage Windings with Optimized Characteristics and the Target to Improve Utilization for VSD-Operation – Capabilities and Limits of Conventional Insulation, 9 Insucon, Intern. Insul. Conf., Berlin, pp. 351-356, 2002
- [23] KAUFHOLD, M.; WEIDNER, J.R.; KIELMANN, F.; SPECK, J.; Nutzung nichtlinearer dielektrischer Werkstoffeigenschaften in Isoliersystemen rotierender elektrischer Maschinen – Anforderungen, Design, Betriebserfahrungen, ETG Workshop: Werkstoffe mit nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften, Stuttgart, pp. 87-96, 2008
- [24] POHLMANN, F.; Isoliersysteme für Drehstrom- Niederspannungsmotoren, die von Pulsfrequenzumrichtern angesteuert werden, Dissertation, Essen, 2008
- [25] BEYER, M.; ZAENGLE, W.; Hochspannungstechnik – theoretische und praktische Grundlagen, Springer Verlag, Berlin, 1986
- [26] KÜCHLER, A.; Hochspannungstechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1996
- [27] HP-16451 Dielectric Test Fixture Handbuch
- [28] KÖNIG, D.; NARAYANA RAO, Y.; Partial Discharges in Electrical Power Apparatus, VDE-Verlag, Berlin, 1993
- [29] KOZAKO, M.; FUSE, N.; OHKI, Y.; OKAMOTO, T.; TANAKA, T.; Surface Degradation of Polyamide Nanocomposites Caused by Partial Discharges Using IEC (b) Electrodes, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 5, pp. 833-839, 2004
- [30] Informationszentrum Technische Keramik IZTK (Hrsg.), Brevier Technische Keramik, Verband der keramischen Industrie e.V., Selbstverlag, 1998

- [31] VAN BRUNT, R.; VON GLAHN, P.; LAS, T.; Nonstationary behaviour of partial discharge during discharge induced ageing of dielectrics, IEEE Proceedings – Science, Measurement and Technology, Vol. 142, No. 1, pp. 37-45, 1995
  
- [32] HOFFMANN, C.; BROCKSCHMIDT, M.; PEIER, D.; Untersuchungen zur Teilentladungsresistenz von Epoxidharzen mit nanoskaligen SiO<sub>2</sub>-Füllstoffen, ETG-Fachtagung Grenzflächen in Isoliersystemen, Würzburg, pp. 9-14, 2008
  
- [33] TANAKA, T.; MONTANARI, G.; MÜLHAUPT, R.; Polymer Nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 5, pp.763-784, 2004
  
- [34] MAITY, P.; BASU, S.; PARAMESWARAN, V.; Degradation of polymerDielectrics with Nanometric Metal-oxide Fillers due to Surface Discharges, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, No.1, pp. 52-62, 2008
  
- [35] ÜBLER, W.; Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit elektrisch isolierender Polymerwerkstoffe, Dissertation, Erlangen, 2002
  
- [36] DIN EN 60343, Empfohlene Prüfverfahren zur Bestimmung der relativen Beständigkeit isolierender Werkstoffe gegen Durchschlag infolge Oberflächenteilentladung, 1993
  
- [37] Handbuch Software Scan CT Suite 7.2
  
- [38] ROTTER, H.-W.; Besonderheiten des elektrischen Durchschlags im Grenzbereich zweier Dielektrika, Siemens Forsch.- u. Entwickl.-Ber. Bd. 2, Nr. 5, pp. 251-258, Springer Verlag, 1973
  
- [39] KURNIANTO, R.; MURAKAMI, Y.; NAGAO, M.; HOZUMI, N.; Investigation of Filler Effect on Treeing Phenomenon in Epoxy Resin under AC Voltage, IEEE Transactions on Dielectrics on Electrical Insulation, Vol. 15, No. 4, 2008

- [40] BUDDE, M.; Teilentladungsdagnostik von hochbelasteten Systemen auf Epoxidharzbasis, Epoxidharze in der Elektrotechnik, Esslingen 2010





